

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2003 年 11 月 27 日 (27.11.2003)

PCT

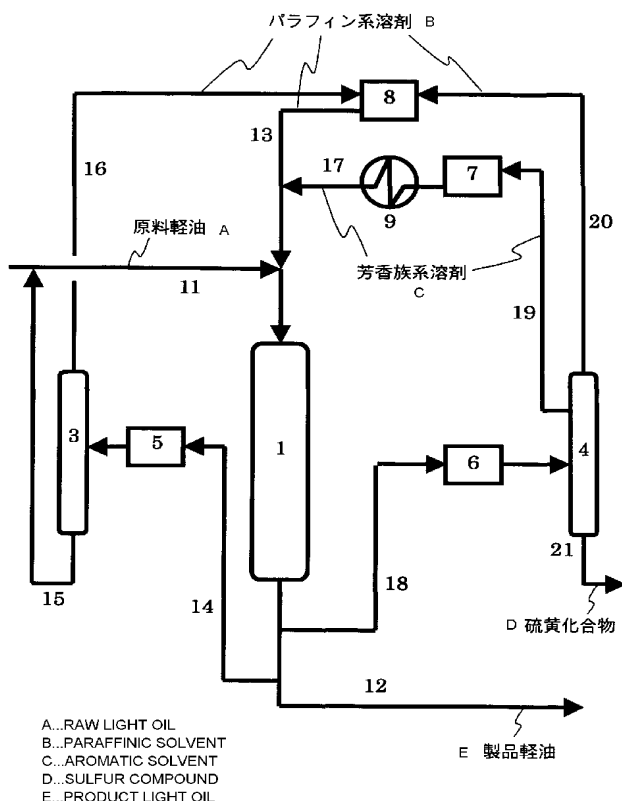
(10) 国際公開番号  
WO 03/097771 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: C10G 25/00, 67/06, B01J 20/20 (72) 発明者; および  
(21) 国際出願番号: PCT/JP03/06336 (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 戸井田 康宏  
(22) 国際出願日: 2003 年 5 月 21 日 (21.05.2003) (TOIDA, Yasuhiro) [JP/JP]; 〒335-8502 埼玉県 戸田市  
(25) 国際出願の言語: 日本語 新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャパンエナ  
(26) 国際公開の言語: 日本語 ジー内 Saitama (JP).  
(30) 優先権データ: (74) 代理人: 川北 喜十郎 (KAWAKITA, Kijuro); 〒160-0022  
特願2002-147618 2002 年 5 月 22 日 (22.05.2002) JP 東京都 新宿区 新宿五丁目 1 番 1 5 号 新宿MMビル  
特願2003-044257 2003 年 2 月 21 日 (21.02.2003) JP Tokyo (JP).  
(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会  
社ジャパンエナジー (JAPAN ENERGY CORPORA- (81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,  
TION) [JP/JP]; 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門二丁目 BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,  
1 0 番 1 号 Tokyo (JP). DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,  
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,  
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI,  
NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK,

[続葉有]

(54) Title: ADSORPTION DESULFURIZATION AGENT FOR DESULFURIZING PETROLEUM FRACTION AND DESULFURIZATION METHOD USING THE SAME

(54) 発明の名称: 石油留分を脱硫するための吸着脱硫剤及びそれを用いた脱硫方法



(57) Abstract: An desulfurization method for a light oil which comprises a step of removing sulfur compounds in a light oil fraction by the adsorption with an adsorption desulfurization agent comprising a fibrous active carbon provided in an adsorption tower (1), and a desorption and regeneration step of washing the resulting adsorption desulfurization agent with an aromatic solvent to regenerate the desulfurization agent. The method allows the production of a light oil being satisfactorily freed of sulfur at a relatively low equipment and operation costs over a long period of time, and in the method, difficult-to-remove sulfur compounds, such as 4, 6-DMDBT, and multi-ring aromatic compounds having two or more rings are selectively removed.

(57) 要約: 軽油の脱硫方法は、吸着塔 1 内の繊維状活性炭で形成された吸着脱硫剤で、軽油留分に含まれる硫黄化合物を吸着除去する工程と、吸着脱硫剤工程後に吸着脱硫剤を芳香族系溶剤で洗浄して再生する脱着再生工程を含む。比較的低い設備コスト及び運転コストで長期間にわたって十分に硫黄分が除去された軽油が得られる。また、4, 6-DMDBT のような難脱硫化合物及び 2 環以上の多環芳香族が選択的に除去される。



SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN,  
YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,  
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,  
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許  
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,  
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),  
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,  
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される  
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語  
のガイダンスノート」を参照。

## 明細書

## 石油留分を脱硫するための吸着脱硫剤及びそれを用いた脱硫方法

## 技術分野

本発明は、石油系液体燃料油となる石油留分、特に、軽油留分に含まれる硫黄化合物を吸着除去するための吸着脱硫剤及びこの吸着脱硫剤を用いて軽油を製造する方法並びにその製造方法により製造された軽油に関する。

## 背景技術

21世紀に入り、環境問題に配慮して地球温暖化ガスであるCO<sub>2</sub>ガスの排出削減とNO<sub>x</sub>等の自動車排出ガスの削減との両方の観点から、燃料内に含まれる硫黄分を一層低減することが求められている。近い将来には、ガソリン及び軽油に含まれる硫黄分は10ppm以下に規制されるものと予想される。また、オンボード改質方式燃料電池が搭載された自動車等の燃料電池の普及により、さらに低硫黄分の石油系液体燃料油が求められる可能性が有る。それゆえ、現在、超低硫黄分の石油系液体燃料油を得るために必要な脱硫技術が盛んに研究されている。

従来、軽油の脱硫技術として主に用いられてきた方法に水素化脱硫方法がある。しかしながら、水素化脱硫方法を用いて軽油を15ppm以下の低硫黄濃度に脱硫するためには、反応温度を上げる必要があり、反応温度を上げると製品軽油の色相が悪化するという問題が生じる。この軽油の色相の問題を改善する方法として、色相の悪化した軽油留分を活性炭と接触させる方法が提案されている（例えば、特開平6-136370号、第1-2頁、特開2000-192054号公報、第3-6頁参照）。また、第VI金属及び第III族金属のいずれか一方又は双方を担持させた結晶性アルミノ酸塩含有無機酸化物触媒または活性炭触媒の存在下で水素化処理を行うことにより軽油を脱色する方法も提案されている（例えば、特開2000-282059号公報、第2-4頁参照）。

また、水素化脱硫方法以外の脱硫技術に関しても様々なプロセス開発が行なわれ

ており、例えば、炭化水素油に含まれる微量の硫黄化合物を除去するために、アルミナ担体に銅成分が担持された硫黄化合物吸着剤を用いた例がある（例えば、特許第3324746号公報、第2－4頁参照）。

ところで、水素化脱硫方法により、軽油留分に残存する4－メチルジベンゾチオフェン（4－MDBT）、4,6－ジメチルジベンゾチオフェン（4,6－DMDBT）などの難脱硫化合物を除去して硫黄分を15ppm以下にするためには、膨大な量の触媒と水素が必要である。特に、水素は高価であり精製された軽油の価格に影響を与える。また、軽油留分の脱硫に関して様々なプロセスの研究が行なわれているが、それらは未だベンチ装置レベルであり、現状ではリアクターを増設して対処するしかない。それゆえ、軽油留分の低硫黄化を実現するために、簡便な設備でしかも低い運転コストで脱硫することができる革新的な技術が要求されている。

また、最近では、ディーゼル排ガス中に含まれる多環芳香族（Polycyclic Aromatic Hydrocarbon chemicals: PAH'S）を低減する技術も求められている。すなわち、硫黄分やPAH'Sの極めて少ない軽油は、大都市の大気汚染防止及び地球環境の保護という点で、社会へ大きく貢献できる可能性を秘めている。

#### 発明の開示

本発明は上記従来技術の問題を解決するものであり、その第一の目的は、比較的低い設備コスト及び運転コストで、石油留分から硫黄分を十分に、特に10ppm以下になるよう除去することができる吸着脱硫剤及びその吸着脱硫剤を用いた石油留分の脱硫方法を提供することである。本発明の第二の目的は、硫黄分だけでなくPAH'Sが低減された軽油を製造するための製造方法を提供することである。さらに、本発明の第三の目的は、石油留分から4,6－DMDBTのような難脱硫化合物を選択的に除去することができる吸着脱硫剤及びそれを用いた軽油の製造方法を提供することにある。

本発明の第1の態様に従えば、吸着脱硫剤であって、比表面積  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の炭素材料を含み、石油留分に含まれる有機硫黄化合物を吸着することを特徴とする吸着脱硫剤が提供される。

本発明者は、石油留分の脱硫プロセスにおいて、水素化脱硫触媒に代えて比表面積  $500 \text{ cm}^2/\text{g}$  以上の炭素材料から構成された吸着脱硫剤を用いることによって、4, 6-DMDBTのような難脱硫化合物が選択的に除去され、この結果、石油留分中の硫黄分を  $10 \text{ ppm}$  以下の極低レベルに低下させることに成功した。さらに本発明の吸着脱硫剤は、PAH'Sを選択的に吸着して石油留分中のPAH'S濃度を著しく低下することができることを見出した。

本発明の吸着脱硫剤では、炭素材料に比表面積  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上、特に  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上で且つ平均長さ  $100 \mu\text{m}$  以上、より好ましくは  $1 \text{ mm}$  以上の繊維状活性炭を用いることが好ましい。吸着脱硫剤として繊維状活性炭を用いた場合、繊維状活性炭は繊維状の半径方向に沿った細孔を有するので、吸着容量を一層大きくすることができる。特に、細孔半径  $10 \text{ \AA}$  以上のメソ孔の存在量の多い繊維状活性炭は吸着速度が大きいので好ましく用いられる。本発明による吸着脱硫は、主に物理的吸着であるので、液相状態で且つより低温で、好ましくは、 $100^\circ\text{C}$  以下で実施することができる。また、繊維状活性炭は、吸着槽（塔）から流出し難く、吸着槽内の差圧変動も少ないために、操作の観点からも好適である。

さらに、本発明者は、脱硫特性に影響を与える吸着脱硫剤のパラメータとして、マイクロポア比表面積とメソポア平均細孔径に着目して、両者の積  $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}}/S_{\text{ext}}$  の値が  $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、さらに  $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上である場合に吸着性が著しく向上することを見出した。

硫化水素などの硫黄化合物の吸着脱硫剤としては、活性炭、ゼオライトやアルミナなどの無機系多孔質材料、ニッケルなどの金属、或いはこれらの複合体が知られている。従来、活性炭は硫黄化合物の吸着容量が小さく、吸着脱硫剤としては十分

な性能を有さないものと考えられていた。特にガス系においては、ゼオライト系が主流となっている。本発明者は、石油留分の吸着脱硫に様々な種類の材料を検討した結果、特定の比表面積を有する炭素材料、特に、繊維状活性炭が、有機硫黄化合物、特に、チオフェン類、ベンゾチオフェン類及びジベンゾチオフェン類に対して優れた吸着脱硫性能を備えていることを見出した。

また、本発明の吸着脱硫剤では、吸着脱硫剤と接触させる石油留分は沸点 30～400℃の炭化水素を主成分とすることが好ましく、石油留分中の硫黄分が 200 ppm 以下であることが好ましい。上記石油留分がガソリン留分である場合には、吸着脱硫剤はさらにゼオライト成分を含むことが好ましい。

本発明の第 2 の態様に従えば、石油留分の脱硫方法であって、比表面積 500 m<sup>2</sup>/g 以上の炭素材料を含む吸着脱硫剤と、有機硫黄化合物を含む石油留分とを接触させる工程を含む石油留分の脱硫方法が提供される。

本発明の脱硫方法では、上記石油留分を液相の状態であって上記吸着脱硫剤と接触させることが好ましく、特に、100℃以下の温度で上記吸着脱硫剤と上記石油留分とを接触させることが好ましい。上記石油留分がガソリン留分である場合には、吸着脱硫剤はさらにゼオライト成分を含むことが好ましい。

また、本発明の脱硫方法では、吸着脱硫剤と石油留分とを接触させて脱硫した後、吸着脱硫剤を非酸化雰囲気下で加熱することにより有機硫黄化合物を脱着して吸着脱硫剤を再生する工程と、再生された吸着脱硫剤と有機硫黄化合物を含む石油留分とを接触させる工程とを含むことが好ましい。

吸着脱硫後の吸着脱硫剤は、トルエン、アルコール及びアセトンなどの溶剤による洗浄、窒素雰囲気下での加熱、及び、減圧下での加熱などにより、容易に脱着再生させ、繰り返し使用することが可能である。特に、非酸化雰囲気下（通常は窒素雰囲気下）及び／又は減圧下で加熱することにより、短時間で十分な再生が可能で

ある。また、直接的に脱着剤としては機能しないが、加熱源として水又は水蒸気を使用することも可能である。

本発明の第3の態様に従えば、軽油の製造方法であって、硫黄分が500ppm以下の液相状態の軽油留分を、比表面積500m<sup>2</sup>/g以上の炭素材料を含み且つ該軽油留分に含まれる硫黄化合物を吸着する吸着脱硫剤に接触させる吸着脱硫工程と、上記吸着脱硫剤を芳香族系溶剤で洗浄して再生する脱着再生工程とを含む軽油の製造方法が提供される。

本発明の第4の態様に従えば、本発明の製造方法で得られた、硫黄濃度が15ppm以下であり、全硫黄分に対する4,6-ジメチルジベンゾチオフェンの硫黄の割合が10%以下であり、且つ、90%留出温度が310℃以上である軽油、硫黄濃度が15ppm以下であり、全芳香族分に対する2環以上の芳香族の割合が7%以下であり、且つ、90%留出温度が310℃以上である軽油、又は、硫黄濃度が15ppm以下であり、全芳香族分に対する3環芳香族の割合が0.5%未満であり、且つ、90%留出温度が310℃以上である軽油が提供される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の軽油製造プロセスで用いる装置の一例を示した図である。

図2は、本発明の軽油製造プロセスで用いる装置及びその装置を用いた工程1～3を示した図である。

図3は、本発明の軽油製造プロセスで用いる装置及びその装置を用いた工程4～6を示した図である。

図4は、実施例1で用意した種々の吸着剤の吸着量の特性を示した図である。

図5は、実施例2でカラムに原料軽油を流通させたときにカラムから流出する軽油及び硫黄分の濃度変化を示した図である。

図6は、実施例2でn-デカンでカラム中の軽油を流出させたときにカラムから流出する軽油及びn-デカンの濃度変化を示した図である。

図7は、実施例2でトルエンでカラム中のn-デカン及び硫黄分を流出させたとき

きにカラムから流出する脱着剤、n-デカン及び硫黄分の濃度変化を示した図である。

図8は、実施例2で再度、原料軽油を流通させたときにカラムから流出する軽油及び硫黄分の濃度変化を示した図である。

図9は、実施例2で製造された吸着脱硫軽油に含まれる硫黄化合物の種類と濃度を示した図である。

### 発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施形態を具体的に説明するが、本発明はこれに限定されない。

本発明の吸着脱硫剤は、活性炭などの炭素材料を主成分とし、例えば80重量%以上含むことが好ましいが、他の成分、例えば後述するゼオライト成分を含んでいても良い。なお、比表面積はいわゆる窒素吸着法により測定することができる。

#### [活性炭]

活性炭は孔隙構造の発達した炭素材料であり、吸着脱硫剤や触媒担体として広く工業的に用いられている。無煙炭のように天然のままでも吸着活性を示す炭素材料も存在するが、一般には有機物（炭素質物質）である活性炭原料を炭化して、必要に応じて賦活して製造されるが、特にその製法が限定されるものではない。

#### [活性炭原料]

活性炭の原料としては、多くの炭素質物質が考えられ、原料の種類によって製造条件が異なる。原料としては、植物系の木材、のこくず、ヤシ殻、パルプ廃液などと、化石燃料系の石炭、石油重質油、或いはそれらを熱分解したピッチやコークスなどを用いることができる。繊維状活性炭は、合成高分子、タールピッチ或いは石油系ピッチを紡糸した繊維を出発原料とする。石炭は石炭化度の違いによって褐炭、瀝青炭及び無煙炭に分類される。出発原料となる合成高分子としては、フェノール樹脂、フラン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリ塩化ビニルビニリデン樹脂、廃プラ



スチックなどが原料として挙げられる。

#### [活性炭原料の炭化]

炭化とは有機物の加熱変化によっておこる結合の解裂と、より安定な結合への組換えをもたらす分解、重縮合、芳香族環化など、炭素が濃縮される一連の多種多様の化学反応の総称である。原料を熱処理して、コークやチャーを得ることができる。この炭化反応過程で水、酸化炭素、軽質の炭化水素が揮発すると同時に液体が溜出する。活性炭の吸着特性に大きな影響を及ぼす細孔構造は、炭化温度とともに変化する。一般に、活性炭の製造にあたっては、600～800℃の範囲で炭化が行なわれ、炭材（炭化された材料）が製造されるが、その条件が特に限定されるものではない。

#### [炭材の賦活]

活性炭の製造における炭化後の賦活方法としては、ガス賦活、薬品賦活を挙げることができる。我が国では、水蒸気を用いるガス賦活法が主流であるが、粉末活性炭の製造では、現在も塩化亜鉛を用いる薬品賦活法が用いられている。また、近年、新たな薬品賦活法であるアルカリ賦活法も報告されている。

#### [ガス賦活法]

ガス賦活法は、物理的な活性化とも言われ、炭材を高温で水蒸気、二酸化炭素、酸素などと接触反応させて、微細な多孔質の活性炭を製造する方法である。賦活過程は二段階で進行すると考えられており、第一段階の加熱過程では未組織化部分が選択的に分解消費され、炭素結晶間の閉ざされていた微細な孔隙が開放されて、比表面積が急激に増加する。第二段階のガス化反応過程では、炭素結晶などが反応消耗して、メソ孔、マクロ孔が形成される。

#### [薬品賦活法]

薬品賦活法は、原料に賦活薬品を均等に含浸させて、不活性ガス雰囲気中で加熱・焼成することにより、薬品の脱水及び酸化反応により、微細な多孔質の活性炭

を製造する方法である。賦活薬品は、塩化亜鉛、硫酸、ホウ酸、硝酸、塩酸、リン酸、リン酸ナトリウム、塩化カルシウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、硫酸カリウム、硫酸ナトリウム、亜硝酸カリウム、塩化カリウム、過マンガン酸カリウム、硫化カリウム、チオシアン酸カリウムやその他の脱水、酸化、浸食性の薬品が用いられる。薬品賦活では、炭素質原料に対して、含浸させる薬品の質量比が活性化の重要な尺度で、質量比が小さい場合にはミクロ孔を生成し、質量比が大きくなるにつれて孔径の大きい細孔を発達させて細孔容積も増大する。

#### [硫酸賦活法]

使用する硫酸は濃硫酸（濃度 30～40 重量%程度）が好ましい。また、含浸後の熱処理は、通常は非酸化性雰囲気中 200～300℃程度で 4～6 時間程度行なう。

#### [アルカリ賦活法]

近年、KOH などを用いる特殊な薬品賦活法により、石油コークスから比表面積  $3000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の活性炭が製造され、吸着容量が格段に優れていることが報告されている（H. March, D. Crawford: Carbon, 20, 419 (1982), A. N. Wennerberg, T. M. O'Grady: US Patent 4082694）。我が国でも、石油コークス、石油ピッチ、石炭ピッチ、ヤシ殻など様々な炭材を用いて研究され、活性炭の高機能化が検討されている。特に、水蒸気賦活等の方法では細孔を生成することのできない光学的異方性ピッチ系炭素繊維のようなソフトカーボンに対して有効な方法である。この製造法では、質量比にして炭材原料の 1～5 倍程度のアルカリ（主として KOH）を用いている点が大きな特色であり、原料混合物を賦活性ガス雰囲気中で 400～900℃の所定の温度で処理して賦活する。反応後、内容物を取り出し、充分水洗いを繰り返すことにより、アルカリ分は溶出して活性炭が得られる。得られた活性炭は、比表面積と細孔容積がともに極めて大きな値となり、他の賦活法よりも吸着性能に優れた活性炭を製造できる可能性がある。このような賦活方法は、例えば、特開平 5-247731 にも示される。

### [活性炭の吸着特性]

活性炭による吸着特性は、本質的には活性炭の表面と吸着質分子との接触、及びその場における相互作用エネルギーによって決まる。従って、細孔分布と吸着質分子径との関係及び吸着質分子の構造とその物性により相互作用の強度が重要となる。また、液相吸着では、多くの場合、多成分系競争吸着であり、溶媒中での溶質分子の状態が関係して複雑である。本発明者は、硫黄化合物の吸着容量は、単に比表面積だけに比例するのではないことを見出した。比表面積が大きい粉末活性炭よりも相対的に比表面積の小さい繊維状活性炭の方が、吸着容量が大きい。様々な原因が考えられるが、活性炭の細孔構造が大きく影響しているものと考えられる。

### [繊維状活性炭]

繊維状活性炭は、炭素繊維を活性炭原料として用いたものであり、粒状活性炭と比較した場合、吸着速度が非常に大きい、低濃度における吸着量が高い及びフェルト状など多様な形状に加工可能であるなどの利点を有する。本発明では、吸着脱硫槽（塔）から繊維状活性炭の流出を少なくし、且つ、吸着槽内の差圧上昇を発生し難くするために、平均長さ100 $\mu$ m以上の繊維状活性炭が好ましく、平均長さ1mm以上の繊維状活性炭が一層好ましい。

### [炭素繊維]

一般に炭素繊維とは、PAN（ポリアクロニトリル）繊維、強力レーヨン、石油ピッチ、石炭ピッチ等を溶融紡糸したピッチ繊維を用い、空气中200～400℃で熱酸化架橋反応を行った後、窒素中800～1500℃で熱処理し、2000℃で熱処理して得られた炭素含有量の高い黒鉛化した繊維である。

### [ピッチ]

ピッチには、等方性ピッチと異方性ピッチがある。等方性ピッチから製造された炭素繊維は安価であるが、分子配向性が悪いため強度が低い。これに対し光学的異方性（メソフェース）ピッチから製造される炭素繊維は、高度の分子配向性を有し

ており、優れた機械的性質を示す。

#### [配向]

光学的異方性ピッチ系炭素繊維においては、繊維内部における黒鉛層面の配向制御が重要である。この配向は、紡糸時のピッチ粘度、紡糸速度、冷却速度、ノズル構造等の紡糸工程においてほぼ制御される。吸着剤用途の光学的異方性ピッチ系活性炭素繊維は、繊維中の黒鉛層面の配向がいわゆるラジアル配向であることが好ましい。

#### [紡糸]

紡糸方法としては、熔融紡糸、遠心紡糸、渦流紡糸、メルトブロー紡糸等があるが、いずれの方法を用いてもよい。

#### [ピッチの不融化]

ピッチは、熱可塑性有機化合物であり、繊維形態を保持したまま炭化処理するためには、紡糸の後、通常は不融化処理が行われ、不融化繊維が得られる。この不融化は常法により液相及び気相で連続的に不融化処理することが可能であるが、通常、空気、酸素、 $\text{NO}_2$ 等の酸化性雰囲気中で行う。例えば、空気中での不融化においては、平均昇温速度  $1 \sim 15^\circ\text{C}/\text{分}$  で、処理温度範囲が  $100 \sim 350^\circ\text{C}$  程度の温度域で行なわれる。

#### [不融化繊維の軽度炭化]

不融化繊維は、そのままでも次の賦活処理工程に用いることが出来るが、低揮発分を多く含むため、軽度炭化処理を行ない、軽度炭化繊維とすることが望ましい。この処理は、窒素等の不活性ガス中で行われるが、処理温度範囲としては  $400^\circ\text{C}$  以上  $700^\circ\text{C}$  以下である。

#### [軽度炭化繊維等のミルド化]

不融化繊維或いは軽度炭化繊維は、マット状或いはフェルト状のままでも賦活し

吸着剤とすることが出来るが、薬品との均一混合、賦活反応による表面の均一性のために、賦活前に粉碎（ミルド化）することも可能である。過度に細かいと均一な賦活が困難となるので $5\mu\text{m}$ 以上とすることが好ましい。ミルド化の方法としては、ビクトリーミル、ジェットミル、クロスフローミル、高速回転ミル等を用いることが有効である。ミルド化を効率よく行うためには、例えばブレードを取付けたローターを高速で回転することにより、繊維を寸断する方法が適切である。

#### [吸着剤の形状]

本発明の吸着脱硫剤は、粉碎を行なわないままの繊維状、粉末状、粒子状及び成形品のいずれでも使用することが可能であるが、吸着脱硫剤を連続的に使用して、繰り返し再生する場合には、活性炭の成形品として使用することが好ましい。成形品の形状は、粒状、ハニカム状、マット状、フェルト状などとすることができる。粒状で使用する場合には、充填密度、吸着速度及び圧力損失の関係から、半径 $0.3\sim 3\text{mm}$ の球状が好ましい。

#### [活性炭の成形]

成形品として使用する場合には、粉末を成形した後、炭化处理し、次いで賦活処理しても良いし、賦活化处理後に成形し、乾燥及び焼成しても良い。成形する際には必要に応じてバインダー（粘結剤）を使用することができる。バインダーとしては、例えば、タールピッチ、タール相溶性樹脂、膨張黒鉛、リグニン、糖蜜、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース（CMC）、フェノール樹脂などの合成樹脂、ポリビニルアルコール、デンプン等の有機質系粘結剤、スメクタイト、水ガラス等の無機質系粘結剤などが例示される。これらの粘結剤は、成形できる程度に使用すればよく、特に限定されるものではないが、原料に対して通常 $0.05\sim 2$ 重量％程度が使用される。シリカ、アルミナ、ゼオライトなどの無機物を混合して、活性炭が吸着しにくい硫黄化合物の吸着性能を向上しても良いし、メソ孔及びマクロ孔の存在量を増やして硫黄化合物の拡散速度を向上しても良い。また、金属との複合化により吸着性能を向上させても良い。

### [吸着脱硫剤の前処理]

吸着脱硫剤は、前処理として吸着脱硫剤に吸着した微量の水分を除去するために、空気などの酸化雰囲気下ならば100～200℃程度で乾燥することが好ましい。200℃を超えると酸素と反応して吸着脱硫剤の重量が減少するので好ましくない。一方、窒素などの非酸化雰囲気下では吸着脱硫剤を100～800℃程度で乾燥することが好ましい。特に非酸化雰囲気下で吸着脱硫剤を400～800℃で熱処理を行なうと、有機物や含有酸素が除去され、吸着性能が向上するので一層好ましい。

### [吸着剤の脱着再生]

吸着脱硫後の吸着脱硫剤は、トルエン、アルコール、アセトンなどの溶剤による洗浄、窒素雰囲気下での加熱及び減圧下での加熱などにより、容易に脱着再生させて、繰り返し使用することが可能である。特に、非酸化雰囲気下（通常は窒素雰囲気下）及び／又は減圧下で加熱することにより、短時間で十分な再生が可能である。また、直接的に脱着剤としては機能しないが、加熱源として水又は水蒸気を使用することも可能である。

### [炭素材料の比表面積]

また、本発明の吸着脱硫剤では、吸着脱硫剤に用いられる炭素材料のマイクロポア比表面積  $S_{micro}$  [ $m^2/g$ ]、マイクロポア外部細孔容積  $V_{ext}$  [ $cm^3/g$ ] 及びマイクロポア外部比表面積  $S_{ext}$  [ $m^2/g$ ] が、下記式(1)を満足することが好ましい。

$$S_{micro} \times 2 \times V_{ext} / S_{ext} > 3.0 \quad \dots (1)$$

本発明の吸着脱硫剤に用いられる炭素材料は、比表面積が大きく、且つ、細孔径20～500 Å程度のメソポアを有することが好ましい。炭素材料の解析で用いられる比表面積、細孔径及び細孔容積などのパラメータ測定は、一般に、ガス分子と固体表面との間に働く分子間力に基づく物理吸着を利用したガス吸着法、特に窒素吸着法が用いられる。炭素材料は、平均細孔径が20 Å以下のものが多いのでその

解析には注意を要する。一般によく使用される B E T (Brunouer-Emmett-Teller) 法は、下記式 (2) に基づいて炭素材料の比表面積を求める方法である。

$$x/V/(1-x) = 1/V_m/C + (C-1)x/V_m/C \quad \dots (2)$$

ここで、 $x$  は相対圧、 $V$  は相対圧が  $x$  である時の吸着量、 $V_m$  は単分子層吸着量、そして、 $C$  は定数 ( $> 0$ ) である。すなわち、B E T 法では定数  $C$  は正の値である必要があり、負となる場合は適当でない。定数  $C < 0$  の場合は、L a n g m u i r 法で比表面積、細孔径、細孔容積などのパラメータを求める場合が多い。L a n g m u i r 法では、下記式 (3) に基づいて炭素材料の比表面積が求められる。

$$x/V = x/V_m + 1/V_m/C_L \quad \dots (3)$$

ここで、 $x$  は相対圧、 $V$  は相対圧が  $x$  である時の吸着量、 $V_m$  は単分子層吸着量、そして、 $C_L$  は定数 ( $> 0$ ) である。それゆえ、L a n g m u i r 法でも定数  $C_L$  が負となる場合は適当でない。

また、 $t$  プロット法によりマイクロポアの定量化が可能である。 $t$  プロット法では、横軸に吸着層の厚さ  $t$  (相対圧の関数)、縦軸に吸着量を取り、吸着層の厚さ  $t$  に対する炭素材料の吸着量の変化をプロットする。プロットされた特性において、 $t$  プロットの傾きが連続的に小さくなる吸着層の厚さ領域  $t_B$  が存在する。この領域  $t_B$  では、多分子層吸着の進行に伴い、微細孔 (マイクロポア) が吸着ガス (窒素) に満たされ、表面として寄与しなくなる。この現象は、吸着層の厚さ領域  $t_B$  でマイクロポアの充填が起こっていることに起因するので、吸着層の厚さ  $t$  が領域  $t_B$  よりも小さい領域及び大きい領域では、ガス分子のマイクロポアへの充填や毛管凝縮は起こっていないので、 $t$  プロットの傾きは一定となる。それゆえ、吸着層の厚さ  $t$  が領域  $t_B$  よりも大きい領域、すなわちガス分子のマイクロポアへの充填が終了した領域で直線を引くと、その傾きから炭素材料のマイクロポア以外の表面として寄与する部分の比表面積 (外部比表面積) が求まる。また、吸着層の厚さ  $t$  が領域  $t_B$  よりも大きい領域で引かれた直線の縦軸の切片の値を液体に換算すれば、マイクロポア容積が求まる。以上のことをまとめると、炭素材料の吸着量  $V$ 、マイクロポア外部比表面積  $S_{ext} [m^2/g]$ 、マイクロポア比表面積  $S_{micro} [m^2/g]$ 、マイクロポア容積  $V_{micro} [cm^3/g]$  及びマイクロポア外部細孔

容積  $V_{ext}$  [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] は下記式 (4) ~ (8) で求められる。

$$V = \alpha t + \beta \quad (t > t_B) \quad \dots (4)$$

$$S_{ext} = \alpha \times 10^3 \times D \quad \dots (5)$$

$$V_{micro} = \beta \times D \quad \dots (6)$$

$$S_{micro} = S_a - S_{ext} \quad \dots (7)$$

$$V_{ext} = V_a - V_{micro} \quad \dots (8)$$

ここで、 $\alpha$  [ $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{g} / \text{nm}$ ] は吸着層の厚さ  $t$  が領域  $t_B$  よりも大きい領域における  $t$  プロットの直線の傾き、 $\beta$  [ $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ ] は吸着層の厚さ  $t$  が領域  $t_B$  よりも大きい領域における  $t$  プロットの直線と縦軸との切片、 $D$  は密度変換係数 (ガスとして窒素使用時は  $0.001547$ ) [ $\text{cm}^3 \text{liq} / \text{cm}^3 (\text{STP})$ ]、 $S_a$  は全比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]、そして、 $V_a$  は全細孔容積 [ $\text{cm}^3/\text{g}$ ] である。ただし、 $S_a$  は上述の BET 法や Langmuir 法などで求めた全比表面積である。 $V_a$  は、飽和蒸気圧に近い圧力における吸着ガス量を液体に換算した値と定義することが可能であり、例えば、相対圧  $0.95$  の時の吸着量 [ $\text{cm}^3 (\text{STP}) / \text{g}$ ] に  $D$  を掛けた値である。

炭素材料の多くは、マイクロポアが大部分であり、マイクロポア外部のメソポアはほとんど存在しない。しかしながら、本発明者の検証実験によりマイクロポア外部に存在する微量のメソポアが硫黄化合物の吸着に大きく影響することを見出した。本発明者は、メソポアの影響を表す指標として、 $2 \times V_{ext} / S_{ext}$  の値が好適であることを見出した。 $2 \times V_a / S_a$  という値は細孔が円筒形であると仮定した場合の平均細孔半径 ( $D_a / 2$ ) 或いは平板状細孔の壁間距離を表すので、 $2 \times V_{ext} / S_{ext}$  はメソポアの平均細孔半径 ( $D_{ext} / 2$ ) 或いは壁間距離に近い値を表す指標である。さらに、本発明では、硫黄化合物の吸着に関して、炭素材料のマイクロポア比表面積及びメソポア平均細孔半径 (或いは壁間距離) が大きいほど好ましく、特に、両者の積 ( $S_{micro} \times 2 \times V_{ext} / S_{ext}$ ) の値が大きいほど炭素材料の吸着性能が向上することを見出した。具体的には、 $S_{micro} \times 2 \times V_{ext} / S_{ext}$  の値としては  $3.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、さらに好ましくは  $5.0 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上で炭素材料の吸着性能が向上することが分かった。



この原因は明らかではないが、炭素材料の吸着性能は単純にメソポアの量に依存するのではなく、炭素材料の吸着性能向上のためには、硫黄化合物の吸着により閉塞することのない十分な径のメソポアが必要であることを表しているものと考えられる。

#### [炭素材料の充填密度]

本発明の吸着脱硫剤では、軽油中に含まれる硫黄分を 15 ppm 以下にするためには、吸着脱硫剤に用いられる炭素材料の充填密度を十分高くすることが望ましい。具体的には、炭素材料の充填密度  $C$  [g-adsorbent/ml-adsorbent] と、液相状態にある軽油の硫黄濃度が 15 ppm である場合の炭素材料単位重量当たりの吸着容量  $A$  [g-S/g-adsorbent] と、軽油の密度  $B$  [g/ml] との間には少なくとも下記式 (9) が満足されていなければならない。

$$C > B \times k \div A \quad \cdots (9)$$

ここで、 $k = 0.000015$  [g-S/g] である。なお、液相状態にある軽油の硫黄濃度が 15 ppm の場合、炭素材料単位重量当たりの吸着容量  $A$  は吸着脱硫工程の温度での吸着等温線から求められる。

上述した炭素材料は、チオフェン類、ベンゾチオフェン類、ジベンゾチオフェン類の吸着性能が優れており、ゼオライト成分と比べてベンゾチオフェン類、ジベンゾチオフェン類、特にジベンゾチオフェン類の吸着性能が優れており、また、芳香族分の影響も少ない。一方、ゼオライト成分は、メルカプタン類、鎖状スルフィド類、環状スルフィド類、チオフェン類の吸着性能が優れており、炭素材料と比べてメルカプタン類、鎖状スルフィド類、環状スルフィド類の吸着性能が優れている。従って、石油留分に含まれる有機硫黄化合物の種類及び量に応じて、吸着脱硫剤としての炭素材料にゼオライト成分を組み合わせるにより、石油留分に含まれる有機硫黄化合物を効率的に除去することが可能となる。ゼオライトの種類としては、X 型ゼオライト、Y 型ゼオライト、L 型ゼオライト、モルデナイト、フェリエライト、 $\beta$  ゼオライトなどが挙げられる。

ゼオライトは、一般式： $xM_{2/n}O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$ （ここで、 $n$ は陽イオン $M$ の価数、 $x$ は1以下の数、 $y$ は2以上の数、 $z$ は0以上の数）で表される結晶性含水アルミノシリケートの総称である。ゼオライトの構造は、 $Si$ 又は $Al$ を中心とする $SiO_4$ 又は $AlO_4$ の四面体構造が三次元的に規則正しく配列した構造であり、例えば、International Zeolite Association (IZA)のStructure Commissionのウェブページ <http://www.iza-structure.org/>に詳しく示されている。 $AlO_4$ の四面体構造は負に帯電しているので、アルカリ金属やアルカリ土類金属等の電荷補償陽イオンを細孔や空洞内に保持している。電荷補償陽イオンは、プロトン等の別の陽イオンと容易に交換することが可能である。また、酸処理等により、 $SiO_2/Al_2O_3$ モル比が高まり、酸強度が増加して固体酸量が減少する。硫黄化合物の吸着には酸強度はあまり影響しないので、固体酸量を低下させないことが好ましい。

本発明に好ましく用いられるフォージャサイト型ゼオライトは、一般式： $xNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$ で表され、 $x < 1$ 、かつ、 $y < 10$ が好ましく用いられる。 $SiO_2/Al_2O_3$ モル比は、 $10 \text{ mol/mol}$ 以下が好ましく用いられる。また、本発明に好ましく用いられるモルデナイトは、一般式： $xNa_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ySiO_2$ で表され、 $x < 1$ 、かつ、 $y < 20$ で表される。 $SiO_2/Al_2O_3$ モル比は、 $20 \text{ mol/mol}$ 以下が好ましく用いられる。

本発明に用いられるゼオライトの性状としては、結晶化度が80%以上、特に90%以上であり、結晶子径が $5 \mu m$ 以下、特に $1 \mu m$ 以下であり、また、平均粒子径が $30 \mu m$ 以下、特に $10 \mu m$ 以下であり、比表面積は $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上、特に $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

$NaX$ 型ゼオライト、 $NaY$ 型ゼオライト及び $Na$ モルデナイトは、電荷補償陽イオンがナトリウムである $X$ 型ゼオライト、 $Y$ 型ゼオライト、モルデナイトであり、

KL 型ゼオライト及び K フェリエライトは、電荷補償陽イオンがカリウムである L 型ゼオライト及びフェリエライトである。電荷補償陽イオンが水素であると、チオフェン類やベンゾチオフェン類などが硫黄化合物同士、或いはトルエンなどの芳香族と室温でも反応してオリゴマー状の重質物が生成し、吸着剤表面を被覆して硫黄化合物の吸着を阻害するので好ましくない。電荷補償陽イオンは、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セリウムなどのアルカリ金属、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウムなどのアルカリ土類金属、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ルテニウム、鉛、銀、ランタンなどの遷移元素などが好ましい。特に電荷補償陽イオンとしてアルカリ金属イオンを有するゼオライトが好ましく用いられる。

ゼオライト吸着剤は、上述のゼオライトをそのまま用いることもできるが、これらのゼオライトを 30 重量%以上、特に 60 重量%以上含む成形体が好ましく用いられる。形状としては、濃度勾配を大きくするため、差圧が大きくなる範囲で小さい形状、特に球状が好ましい。球状の場合の大きさは、直径が 0.5～5 mm、特に 1～3 mm が好ましい。円柱状の場合には、直径が 0.1～4 mm $\phi$ 、特に 0.12～2 mm $\phi$  で、長さは直径の 0.5～5 倍、特に 1～2 倍が好ましい。

ゼオライトを成形品として使用する場合には、特開平 4-198011 に記載のように、半製品を成形した後、乾燥及び焼成しても良いし、ゼオライト粉末に必要な応じてバインダー（粘結剤）を混合して、成形した後、乾燥及び焼成しても良い。

バインダーとしては、たとえば、アルミナ、スメクタイトなどの粘土、水ガラス等の無機質系粘結剤などが例示される。これらの粘結剤は、成形できる程度に使用すればよく、特に限定されるものではないが、原料に対して通常 0.05～30 重量%程度が使用される。シリカ、アルミナ、他のゼオライトなどの無機微粒子や本発明で用いる活性炭などの有機物を混合して、ゼオライトが吸着しにくい硫黄化合物の吸着性能を向上したり、メソ孔及びマクロ孔の存在量を増やしたりして硫黄

化合物の拡散速度を向上しても良い。また、金属との複合化により吸着性能を向上させても良い。粒子の場合、担体の破壊強度が3.0 kg/ペレット以上、特に3.5 kg/ペレット以上であることが吸収剤の割れを生じないので好ましい。

上述のゼオライト成分を、本発明の吸着脱硫剤として炭素材料とともに用いる場合には、炭素材料を含む吸着脱硫剤とゼオライト成分を含む吸着脱硫剤を別々に配置して、例えば、石油留分のフローに対して直列に配置して、石油留分を炭素材料と炭化水素とゼオライト成分に順次接触させることができる。または、炭素材料を含む吸着脱硫剤とゼオライト成分を含む吸着脱硫剤を物理的に混合して、混合吸着脱硫剤として用いてもよい。さらにまた、吸着脱硫剤粒子内に炭素材料とゼオライト成分が同時に含まれるように製造した吸着脱硫剤粒子を用いてもよい。ゼオライト成分の使用量または含有量は、ガソリン留分に含まれる硫黄化合物のタイプによるが、炭素材料とゼオライト成分の合計量に対して0～60 wt%が好ましい。

#### [脱硫対象の石油留分]

石油留分は、原油を精製処理して得られた炭化水素を主成分とする液体であり、主に含まれる炭化水素の沸点は30～400℃であり、本発明の吸着脱硫を行う前に石油留分に含まれる硫黄分が500 ppm以下、特に200 ppm以下、さらには50 ppm以下であることが好ましい。また、硫黄化合物の吸着を阻害する窒素化合物の含有量が少ない、例えば10 ppm以下の石油留分がさらに好ましい。このような石油留分としては、軽油留分、灯油留分及びガソリン留分などが例示される。これらの留分は軽油、灯油、ガソリン及び燃料電池用炭化水素燃料などの石油製品の原料として用いられる。

#### [軽油留分]

軽油留分は、炭素数16～20程度の炭化水素を主体とする。密度(15℃)は、0.790～0.880 g/cm<sup>3</sup>程度、沸点範囲は100℃～400℃程度、10%留出温度は160℃～280℃程度、90%留出温度は280℃程度～360℃以下であり、パラフィン系炭化水素が多い。本発明では、軽油留分の90%留

出温度は、310℃以上、特に320℃～360℃、さらには340℃～360℃が好ましい。

#### [灯油留分]

灯油留分は、炭素数12～16程度の炭化水素を主体とする。密度(15℃)は0.770～0.850 g/cm<sup>3</sup>程度、沸点範囲は130℃～320℃程度、10%留出温度は150℃～190℃程度、95%留出温度は200℃程度～300℃以下であり、パラフィン系炭化水素が多い。

#### [ガソリン留分]

ガソリン留分は、炭素数4～11程度の炭化水素を主体とする。密度(15℃)は0.710～0.783 g/cm<sup>3</sup>以下であり、沸点範囲は20℃程度～220℃以下、10%留出温度は35℃程度～70℃以下、50%留出温度は75℃以上～110℃以下、90%留出温度は110℃程度～180℃以下である。自動車及びその他のガソリンエンジンに使用するため、接触分解、接触改質及びアルキレーションなどで、オクタン価が高い留分を得ている。一般に、芳香族及び低沸点のイソパラフィン、オレフィンがオクタン価が高い。

本発明の軽油の製造方法では、まず、比表面積500 m<sup>2</sup>/g以上、好ましくは2000 m<sup>2</sup>/g以上、さらに好ましくは、上記式(1)を満足する満たす炭素材料を含む吸着脱硫剤と、500 ppm以下の硫黄化合物を含む液相状態の軽油留分とを吸着脱硫塔内で接触させる。この際、吸着脱硫塔内の温度は80℃以下に制御することが好ましい。吸着脱硫工程後、吸着脱硫剤を、好ましくは50℃以上、より好ましくは80℃以上に加熱した芳香族系溶剤、好ましくはトルエンで洗浄することにより、吸着脱硫剤から硫黄化合物を脱着させて吸着脱硫剤を再生する。この脱着再生工程で吸着脱硫塔内から流出される流出液に含まれる硫黄化合物と芳香族系溶剤は、蒸留分離、膜分離、溶媒抽出、吸着分離などの分離操作、好ましくは蒸留分離により互いに分離される。分離された硫黄化合物は重油などに混入するか、あるいは排ガス処理装置を装備したボイラーで消費することができる。また、分離

された芳香族系溶剤は上記脱着再生工程で再利用することができる。

本発明の軽油の製造方法では、例えば、複数の吸着脱硫塔を用いて上記吸着脱硫工程と上記脱着再生工程とを交互に繰り返すことが好ましい。これにより、高効率で、しかも比較的低い設備コスト及び運転コストで長期間にわたって十分に低硫黄濃度の軽油を製造することができる。

本発明の軽油の製造方法では、吸着脱硫工程の後、吸着脱硫塔内に残存した十分に脱硫されていない軽油を回収して原料軽油に戻す工程を加えることが好ましい。この工程により、軽油のロスを少なくすることができる。軽油の回収方法としては次の方法が好ましい。まず、吸着脱硫剤から硫黄化合物を脱着しないパラフィン系溶剤、好ましくはヘキサンまたはデカンで吸着脱硫塔内を洗浄する。次いで、吸着脱硫塔から流出される流出液に含まれるパラフィン系溶剤と軽油留分は、蒸留分離、膜分離、溶媒抽出、吸着分離などの分離操作、好ましくは蒸留分離により互いに分離される。その後、分離された軽油留分は原料軽油に戻し、分離されたパラフィン系溶剤は吸着脱硫塔内の洗浄工程で再利用する。また、軽油の別の回収方法として、常温或いは加熱下で、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素、酸素、水蒸気等のガス、好ましくは、窒素等の不活性ガスを吸着脱硫塔内に供給しその圧力で軽油を押出す方法などを用いても良い。

また、本発明の軽油の製造方法では、製品軽油留分に洗浄で用いた芳香族系剤が混入するのを防止し、製品軽油のロスを少なくするとともに、原料軽油留分の流通開始直後から十分な吸着脱硫性能を得るために、脱着再生工程の後に、吸着脱硫塔内から芳香族系溶剤を除去する工程を含むことが好ましい。芳香族系溶剤を除去するには、パラフィン系溶剤、好ましくはヘキサンまたはデカンを吸着脱硫塔内に流通させれば良い。この場合、吸着脱硫塔から流出した芳香族系溶剤とパラフィン系溶剤の混合液は、蒸留分離、膜分離、溶媒抽出、吸着分離などの分離操作、好ましくは蒸留分離により芳香族系溶剤とパラフィン系溶剤に分離して、それぞれ再利用することができる。また、芳香族系溶剤の別の除去方法として、常温或いは加熱下

で、窒素、ヘリウム、アルゴン、水素、酸素、水蒸気等のガス、好ましくは、窒素等の不活性ガスを吸着脱硫塔内に供給しその圧力で芳香族系溶剤を押出す方法などを用いても良い。

上記パラフィン系溶剤で芳香族系溶剤を除去して吸着脱硫剤を再生した後、吸着脱硫塔に硫黄化合物を含む軽油留分（原料軽油）を流通させると、吸着脱硫塔内にはパラフィン系溶剤が残存しているので、吸着脱硫塔からの軽油の初期留出分にはパラフィン系溶剤が混入している。この場合、パラフィン系溶剤が混入した軽油初期流出分を蒸留分離、膜分離、溶媒抽出、吸着分離などの分離操作、好ましくは蒸留分離によりパラフィン系溶剤と軽油留分に分離することができる。分離した軽油留分は製品軽油或いは原料軽油に混入することができ、分離したパラフィン系溶剤は再利用することができる。このような工程を加えることで、一層高品質の軽油を得ることができる。

本発明の軽油の製造方法に用いられる吸着脱硫塔としては、固定床、擬似移動床など何れの形態でも可能であるが、硫黄分が数十ppmの原料軽油から15ppm前後の軽油留分の製造のためには、固定床の吸着脱硫塔を2塔設置して交互に使用するスウィング方式が経済的である。この方式では、原料軽油及び芳香族溶剤の流通の方向は反対向き（向流）にすることが好ましいが、装置制御が複雑になるので、同一方向（並流）でも良い。原料軽油を吸着脱硫塔に流通する際、吸着脱硫剤の充填密度や操作温度によっては、吸着脱硫塔内で差圧が高くなるので、原料軽油流通方向は垂直方向下向きにすることが好ましい。

以下に、吸着脱硫塔が一塔の場合の軽油留分の脱硫プロセスを図1を用いて具体的に説明する。経路11から原料軽油が吸着脱硫塔1に供給され、吸着脱硫塔1内で原料軽油の吸着脱硫が行われる（吸着脱硫工程）。吸着脱硫された軽油は吸着脱硫塔1から経路12を介して製品軽油として排出される。

吸着脱硫塔1から排出された軽油中の硫黄濃度が所定濃度を越えたことが検知

されると、経路 1 1 からの原料軽油の供給が停止され、経路 1 3 から吸着脱硫塔 1 にパラフィン系溶剤が流通される。パラフィン系溶剤は吸着脱硫塔 1 内に溜まっていた軽油を押し流す（軽油の回収工程）。吸着脱硫塔 1 に流通されたパラフィン系溶剤が吸着脱硫塔 1 から排出される直前に経路 1 2 が閉鎖される。吸着脱硫塔 1 から流出された軽油とパラフィン系溶剤の混合液は経路 1 4 からタンク 5 を介して蒸留塔 3 に送られる。軽油とパラフィン系溶剤の混合液は蒸留塔 3 で蒸留分離され、分離された軽油は経路 1 5 を介して経路 1 1 内の原料軽油に加えられ、分離されたパラフィン系溶剤は経路 1 6 からタンク 8 に循環されて軽油の回収工程及び後述する脱着剤の除去工程で再利用される。

上記軽油の回収工程において、吸着脱硫塔 1 の出口から流出される軽油の量が所定値以下になると、経路 1 3 から吸着脱硫塔 1 の入口へパラフィン系溶剤の流入が停止される。次いで、経路 1 7 から交換加熱器 9 で加熱された芳香族系溶剤が吸着脱硫塔 1 に流通される。吸着脱硫塔 1 に供給された芳香族系溶剤は吸着脱硫塔 1 内に溜まっていたパラフィン系溶剤及び吸着脱硫剤に吸着していた硫黄化合物を押し流して吸着脱硫剤の脱着再生を行う（脱着再生工程）。吸着脱硫塔 1 に供給された芳香族溶剤が吸着脱硫塔 1 から流出する直前に経路 1 4 が閉鎖される。吸着脱硫塔 1 から流出された芳香族系溶剤、パラフィン系溶剤及び硫黄化合物の混合液は経路 1 8 からタンク 6 を介して蒸留塔 4 に送られる。蒸留塔 4 では芳香族系溶剤、パラフィン系溶剤及び硫黄化合物の混合液が蒸留分離される。分離された芳香族系溶剤は経路 1 9 を介してタンク 7 に循環されて再利用され、分離されたパラフィン系溶剤は軽油の回収工程及び後述する脱着剤の除去工程で再利用するために経路 2 0 を介してタンク 8 に送られる。一方、分離された硫黄化合物は経路 2 1 から排出され、重油などに混入されるか或いは排ガス処理装置を装備したボイラーで消費される。なお、硫黄化合物と芳香族系溶剤の混合液を蒸留分離する際、両者の沸点差及び体積比が大きいため、硫黄化合物を混合液にリサイクルすること、或いは、若干の軽油留分を混合液に混入することにより、蒸留分離状態を安定化させることができる。



吸着脱硫塔 1 の吸着脱硫剤の脱着再生が十分行われた後、経路 1 7 を閉鎖して再び経路 1 3 から吸着脱硫塔 1 にパラフィン系溶剤が流通される。吸着脱硫塔 1 に供給されたパラフィン系溶剤は吸着脱硫塔 1 に溜まっていた芳香族系溶剤を押し流して吸着脱硫塔 1 の洗浄を行う（脱着剤の除去工程）。吸着脱硫塔 1 から流出された芳香族系溶剤とパラフィン系溶剤の混合液は経路 1 8 からタンク 6 を介して蒸留塔 4 に送られる。蒸留塔 4 で芳香族系溶剤とパラフィン系の混合液は蒸留分離される。分離された芳香族系溶剤は再利用のために経路 1 9 を介してタンク 7 に送られる。また、分離されたパラフィン系溶剤も経路 2 0 を介してタンク 8 に循環されて再利用される。

吸着脱硫塔 1 の洗浄が十分に行われた後、経路 1 3 を閉鎖させて、再び経路 1 1 から吸着脱硫塔 1 に原料軽油に供給される。吸着脱硫塔 1 に供給された軽油は吸着脱硫塔 1 に溜まっていたパラフィン系溶剤を押し流す。吸着脱硫塔 1 に供給された軽油が吸着脱硫塔 1 から流出する直前に経路 1 8 を閉鎖し、経路 1 4 を開く。吸着脱硫塔 1 から流出された軽油とパラフィン系溶剤の混合液は開放された経路 1 4 からタンク 5 を介して蒸留塔 3 に送られる。軽油とパラフィン系の混合液は蒸留塔 3 で蒸留分離され、分離された軽油は経路 1 5 を介して原料軽油に循環され、分離されたパラフィン系溶剤は後の再利用のために経路 1 6 を介してタンク 8 に送られる。

こうして、吸着脱硫塔 1 からパラフィン系溶剤が十分排出された後、経路 1 4 が閉鎖され、開放された経路 1 2 から製品軽油が排出される（吸着脱硫工程）。図 1 に示したシステムを用いて上記工程を繰り返すことにより、比較的低い設備コスト及び運転コストで長期間にわたって十分に低硫黄濃度の軽油を製造することができる。

ところで、硫黄分 50 p p m 前後の原料軽油から硫黄分 10 p p m 前後の軽油留分を得るため、あるいは、硫黄分 10 p p m 以下のサルファー・フリー軽油から硫黄分 1 p p m 以下のゼロ・サルファー軽油を製造するためには、出口に中間タンク

を有する複数の吸着脱硫塔を直列に連結した製造装置を用いることが好ましい。複数の吸着脱硫塔を用いた製造装置では、吸着脱硫に使用されているいくつかの吸着脱硫塔のうち、最下流の吸着脱硫塔の出口における製品軽油の硫黄濃度が所定濃度を超えた場合、最下流の吸着脱硫塔を、吸着脱硫に使用されているいくつかの吸着脱硫塔とは別に用意され且つ吸着脱硫剤が再生された直後の吸着脱硫塔に直列に接続する。一方、吸着脱硫に使用されているいくつかの吸着脱硫塔の最上流の吸着脱硫塔は、吸着脱硫剤を再生させるために脱着再生工程が行われる。このような複数の吸着脱硫塔を用いたサイクリック方式の製造装置を使用することにより、さらに長期間にわたって低硫黄濃度の軽油を製造することが可能になり、経済的である。

サイクリック方式の軽油製造装置の一例を図2及び図3に示す。図2及び図3には吸着脱硫塔として3塔、ヘキサンによる軽油の置換塔として1塔、トルエンによる脱着塔として1塔及びヘキサンによるトルエンの置換塔として1塔をそれぞれ用いた6塔のサイクリック方式の軽油製造装置の概略図を示す。それらの塔は、図2中の（工程1）に示すように、図面の左から吸着脱硫塔3塔、ヘキサンによるトルエンの置換塔、トルエンによる脱着塔、ヘキサンによる軽油の置換塔として順に機能する。最下流の吸着脱硫塔（左から3槽目の塔）の出口の製品軽油の硫黄濃度が所定濃度を超えると、図2中の（工程2）に示すように、最下流の吸着脱硫塔（左から3槽目の塔）は、右隣の吸着脱硫剤が再生された直後の塔すなわちヘキサンによるトルエンの置換塔（左から4槽目の塔）に連結することになる。すなわち、（工程2）の段階でヘキサンによるトルエンの置換塔（左から4槽目の塔）は最下流の吸着脱硫塔に変わる。一方、最上流の吸着脱硫塔（左から1番目の塔）は、図2中の（工程2）に示すように、ヘキサンによる軽油の置換塔に切り替わり、塔内に溜まっている軽油がヘキサンにより押し流されて置換される。このように、吸着脱硫塔として利用されている3つの塔のうち、最下流の吸着脱硫塔から流出する製品軽油の硫黄濃度が所定濃度を超える度に、最下流の吸着脱硫塔は右隣の吸着脱硫剤が再生された直後の塔に連結されることになり、最上流の吸着脱硫塔はヘキサンにより洗浄される。すなわち、図2及び図3に示した6塔サイクリック方式の軽油製造装置では、図2及び図3の（工程1）から（工程6）に示すように、最下流の吸着

脱硫塔から流出される製品軽油の硫黄濃度が所定濃度を超える度に、それらの塔で行われている工程（吸着→吸着→吸着→ヘキサン置換→脱着→ヘキサン置換→）が図面の左から右へ一つずつシフトする。

また、本発明の軽油の製造方法では、吸着脱硫剤の前処理として、吸着した微量の水分を除去するために、空気などの酸化雰囲気下ならば吸着脱硫剤を100～200℃程度で乾燥することが好ましい。ただし、200℃を超えると酸素と反応して吸着脱硫剤の重量が減少するので好ましくない。また、吸着脱硫剤の前処理として、窒素などの非酸化雰囲気下で熱処理を行う場合は吸着脱硫剤を100～800℃程度で乾燥することが好ましい。400～800℃で熱処理を行うと、有機物や含有酸素が除去され、吸着性能が向上するので特に好ましい。

また、本発明の軽油の製造方法で吸着脱硫剤の炭素材料として用いられる繊維状活性炭は、軽油に含まれる硫黄化合物のうち、難脱硫化合物である4-メチルジベンゾチオフェン（4-MDBT）及び4,6-ジメチルジベンゾチオフェン（4,6-DMDBT）などのベンゾチオフェン類を選択的に吸着することができる。従って、本発明の軽油の製造方法で脱硫された軽油中に残存する硫黄化合物の組成分布と、従来の水素化精製プロセスにより脱硫された軽油中に残存する硫黄化合物の組成分布とは異なる。特に、水素化精製プロセスで脱硫が困難である4,6-DMDBTの残存率は、本発明の脱硫方法により著しく低くなることに注目すべきである。すなわち、本発明により得られた軽油は、硫黄濃度が15ppm以下を達成している。しかも90%留出温度については脱硫前後でほとんど変化せず、本発明の脱硫方法は軽油品質に悪影響を及ぼさないことが分かる。

また、本発明の脱硫方法を従来の水素化精製と組合せることによりさらに硫黄分を効率良く低減することが可能である。水素化精製により脱硫した軽油に残存する硫黄化合物は大部分が難脱硫化合物のアルキルジベンゾチオフェン類である。それゆえ、水素化精製により硫黄濃度10ppm以下まで脱硫した軽油を、本発明の脱硫方法でさらに脱硫すると、アルキルジベンゾチオフェン類を選択的に吸着除去す

ることができるので、硫黄濃度 1 p p m 以下の軽油を効率良く得ることができる。  
また、本発明の脱硫方法の前工程として、水素化精製を行うと、窒素化合物が軽油留分から除去されるので、吸着脱硫剤による脱硫効果が一層向上する。

また、本発明の吸着脱硫剤に用いられる活性炭、特に繊維状活性炭は、多環芳香族、特に 2 環以上の芳香族を選択的に吸着する性質を持っている。従って、本発明の脱硫方法で精製された軽油中に残存する多環芳香族の割合は、従来の水素化精製による脱硫精製した軽油中に残存する多環芳香族の割合よりも低く、すなわち、本発明により得られた軽油は、硫黄濃度が 1 5 p p m 以下であり、全芳香族分に対する 2 環以上の芳香族の割合が 7 % 以下を達成している。全芳香族分に対する 3 環芳香族の割合については 0 . 5 % 未満を達成している。従って、本発明の脱硫方法を用いれば、環境的に望ましい軽油が得られることが分かる。

本発明の製造方法で得られる吸着脱硫軽油を G T L ( G a s T o L i q u i d ) などの合成軽油と混合すれば、硫黄分が極めて少なく、且つ、多環芳香族分が極めて少ない軽油が効率良く製造され得る。また、硫黄分を 1 p p m 以下まで除去すれば、ベンゼン環を水素化するための貴金属系触媒、いわゆる核水添触媒の硫黄被毒も低減することが可能である。吸着脱硫により硫黄分を 1 p p m 以下まで低減した後に、貴金属系核水添触媒で水素化することにより、硫黄分も芳香族分も含まない軽油を効率良く製造することができる。

#### 実施例 1

実施例 1 では、吸着脱硫剤（以下では、吸着剤という）として、比表面積約 2 0 0 0 m<sup>2</sup>/g の繊維状活性炭 A、比表面積約 1 0 0 0 m<sup>2</sup>/g の繊維状活性炭 B 及び比表面積 1 5 0 0 m<sup>2</sup>/g の A l d r i c h 社製粉末活性炭 D a r c o K B をそれぞれ用意して、各吸着剤の吸着特性を測定した。

#### [吸着剤の前処理]

この例で用意した各吸着剤の前処理として、各吸着剤を 1 5 0 °C で 3 時間乾燥し

た。また、上記3種の吸着剤との比較のために、吸着剤として東ソー社製NaY型ゼオライト粉末HSZ-320NAA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 5.5 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 1.01 mol/mol、比表面積:  $700\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $0.2\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径:  $7\sim10\text{ }\mu\text{m}$ )、東ソー社製HY型ゼオライト粉末HSZ-320H0A ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 5.7 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 3.8 wt%、比表面積:  $550\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $0.2\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径:  $6\sim10\text{ }\mu\text{m}$ )、東ソー社製HSY型ゼオライト粉末HSZ-331HSA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 6.2 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.20 wt%、比表面積:  $650\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $0.7\sim1.0\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径:  $2\sim4\text{ }\mu\text{m}$ )、東ソー社製HUSY型ゼオライト粉末HSZ-330HUA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 6.0 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.21 wt%、比表面積:  $550\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $0.2\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径:  $6\sim8\text{ }\mu\text{m}$ )、東ソー社製KL型ゼオライト粉末HSZ-500K0A ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 6.1 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.21 wt%、 $\text{K}_2\text{O}$ : 16.8 wt%、比表面積:  $280\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $0.2\sim0.4\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径:  $2\sim4\text{ }\mu\text{m}$ )、東ソー社製Hモルデナイト粉末HSZ-640H0A ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 18.3 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 0.04 wt%、比表面積:  $380\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $0.1\times0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径:  $10\sim12\text{ }\mu\text{m}$ )、東ソー社製Naモルデナイト粉末HSZ-642NAA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 18.3 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 1.04 mol/mol、比表面積:  $360\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $0.1\times0.5\text{ }\mu\text{m}$ 、粒子径:  $10\sim12\text{ }\mu\text{m}$ )、東ソー社製Kフェリエライト粉末HSZ-720K0A ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 18.2 mol/mol、 $\text{Na}_2\text{O}$ : 1.3 wt%、 $\text{K}_2\text{O}$ : 5.5 wt%、比表面積:  $170\text{ m}^2/\text{g}$ 、結晶子径:  $1\text{ }\mu\text{m}$ 以下、粒子径:  $20\sim30\text{ }\mu\text{m}$ )及び和光純薬工業社製NaX型ゼオライト粉末F-9 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 2.5 mol/mol、比表面積:  $591\text{ m}^2/\text{g}$ )をそれぞれ用意した。これらの吸着剤についても、前処理としてそれぞれ $400^\circ\text{C}$ で3時間乾燥した。さらに、和光純薬工業社製シリカゲルWAKOGEL-G (比表面積:  $687\text{ m}^2/\text{g}$ )、Alcoa社製活性アルミナF-200 (比表面積:  $350\text{ m}^2/\text{g}$ )及びオリエントキャタリスト社製酸化銅担持アルミナNK-311 (銅含有量: 7.6質量%、比表面積:  $264\text{ m}^2/\text{g}$ )を用意し、それぞれ粉砕した

後、前処理として400℃で3時間乾燥した。また、東ソー社製  $\text{NH}_4\beta$ ゼオライト粉末 HSZ-930NHA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比: 27mol/mol、Na: 0.02wt%、焼成後比表面積:  $630\text{m}^2/\text{g}$ 、結晶子径: 0.02~0.04  $\mu\text{m}$ 、粒子径: 3~6  $\mu\text{m}$ ) を、650℃で3時間焼成してプロトンタイプとした吸着剤も用意した。

#### [吸着脱硫性能1]

この例で用意した種々の吸着剤について、軽油留分を想定したサンプルとして、ジベンゾチオフェン (DBT) が10wt%で含まれるトルエン溶液を用いてDBTの吸着容量を測定した。ここで、DBT (東京化成社製、特級ジベンゾチオフェン) をトルエン溶液に含ませた。10wt%DBT/トルエン溶液4.0gに各吸着剤1.0gを、室温で24時間以上浸せきして、浸せき前後の硫黄化合物含有量をガスクロマトグラフで測定することにより吸着容量を測定した。なお、DBTとトルエンは吸着剤に対して競争吸着となるため、各吸着剤にとってこのサンプル溶液は芳香族含有率が30wt%以下である実際の軽油留分と比べて厳しい条件と言える。その結果を表1に示す。表1から明らかなように、繊維状活性炭A、B及び粉末活性炭の吸着脱硫性能が、ゼオライト、シリカゲル及びアルミナなどの吸着剤より優れていることが分かった。また、比表面積約 $1000\text{m}^2/\text{g}$ の繊維状活性炭Bの方が比表面積 $1500\text{m}^2/\text{g}$ の粉末活性炭Darco KB よりも吸着容量は大きくなり、粉末活性炭より、繊維状活性炭の方が吸着脱硫性能が優れていることが分かった。

表 1

吸着剤の種類	吸着容量 [g-S/kg-吸着剤]
繊維状活性炭 A	52
繊維状活性炭 B	46
粉末活性炭 Darco KB	25
ゼオライト HSZ-320NAA	0
ゼオライト HSZ-320HOA	6
ゼオライト HSZ-331HSA	11
ゼオライト HSZ-330HUA	8
ゼオライト HSZ-500KOA	-2
ゼオライト HSZ-640HOA	0
ゼオライト HSZ-642NAA	-1
ゼオライト HSZ-720KOA	-1
ゼオライト F-9	16
シリカゲル WAKOGEL-G	1
活性アルミナ F-200	3
銅担持アルミナ NK-311	-1
ゼオライト HSZ-930NHA	4

## [吸着脱硫性能 2]

上記吸着脱硫性能 1 で用意した種々の吸着剤のうち、繊維状活性炭 A、繊維状活性炭 B、ゼオライト HSZ-320NAA、ゼオライト HSZ-331HSA、ゼオライト F-9 及びゼオライト HSZ-930NHA について、実際の軽油を用いて吸着脱硫性能を評価した。予め硫黄濃度を測定した超深度脱硫軽油 A（硫黄分：37 ppm）及び超深度脱硫軽油 B（硫黄分：30 ppm）20.0 g に、それぞれ、各吸着剤 3.0 g を、室温で 24 時間以上浸せきして、浸せき後の硫黄濃度を測定した。その結果を表 2 に示す。表 2 から明らかなように、繊維状活性炭 A、B の吸着脱硫性能がゼオライトよりも優れていることが分かった。なお、硫黄濃度は蛍光 X 線分析により測定し、浸せき前後の硫黄濃度は軽油中に含まれる硫黄化合物の濃度を硫黄重量に換算した硫黄分として表わしてある（以下同様）。

表 2

吸着剤の種類	超深度脱硫 軽油 A 硫黄分 [ppm]	超深度脱硫 軽油 B 硫黄分 [ppm]
繊維状活性炭 A	2	2
繊維状活性炭 B	9	8
ゼオライト HSZ-320NAA	31	28
ゼオライト HSZ-331HSA	27	23
ゼオライト F-9	33	26
ゼオライト HSZ-930NHA	24	21

## [吸着脱硫性能 3]

上記吸着脱硫性能 1 で用意した種々の吸着剤のうち、繊維状活性炭 A、ゼオライト HSZ-320NAA、ゼオライト HSZ-331HSA、ゼオライト F-9 及びゼオライト HSZ-930NHA について、ガソリン基材の吸着脱硫性能を評価した。予め硫黄濃度を測定した接触分解 (FCC) ガソリン (硫黄分: 62 ppm) 40.0 g に各吸着剤 6.0 g を、室温で 24 時間以上浸せきして、浸せき後の FCC ガソリン中の硫黄濃度を測定した。その結果を表 3 に示す。表 3 から明らかなように、繊維状活性炭 A の吸着脱硫性能がゼオライトよりも優れていることが分かった。

表 3

吸着剤の種類	FCC ガソリンの 硫黄分[ppm]
繊維状活性炭 A	25
ゼオライト HSZ-320NAA	47
ゼオライト HSZ-331HSA	38
ゼオライト F-9	33
ゼオライト HSZ-930NHA	49

## [活性炭の脱着再生]

繊維状活性炭 A を上記吸着脱硫性能 1 で吸着剤として使用した後、その繊維状活



性炭Aを窒素雰囲気下で、昇温速度 $100^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ で $500^{\circ}\text{C}$ まで昇温し、 $500^{\circ}\text{C}$ で2時間加熱した。冷却後、吸着脱硫性能1と同様の実験を行ったところ、吸着容量は $84(\text{g}-\text{S}/\text{kg}-\text{吸着剤})$ であり、吸着剤の再生が確認された。

## 実施例2

実施例2では、以下に示す13種類の吸着剤A～Mを用意し、それらの吸着剤による軽油中の硫黄分の吸着容量をそれぞれ求めた。また、比較のため、マイクロポア外部細孔容積 $V_{\text{ext}}$ が $0\text{ cm}^3/\text{g}$ である吸着剤Nを用意して、同条件で吸着容量を求めた。ただし、後述する吸着剤A～Nにおけるパラメータ $S_{\text{ext}}$ はマイクロポア外部比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$ 、 $V_{\text{ext}}$ はマイクロポア外部細孔容積 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ 、 $S_{\text{micro}}$ はマイクロポア比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$ 、 $V_{\text{micro}}$ はマイクロポア容積 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ 、 $D$ は密度変換係数（ガスとして窒素使用時は $0.001547$ ） $[\text{cm}^3\text{liq}/\text{cm}^3(\text{STP})]$ 、 $S_{\text{a}}$ は全比表面積 $[\text{m}^2/\text{g}]$ 、 $V_{\text{a}}$ は全細孔容積 $[\text{cm}^3/\text{g}]$ 、そして、 $D_{\text{a}}$ は平均細孔直径である。各パラメータは窒素吸着法の測定結果及び上記式(2)～(8)を用いて求めた。

吸着剤Aとして粉末状の繊維状活性炭を用いた。吸着剤Aにおける $S_{\text{a}}$ は $2669\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{a}}$ は $1.36\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_{\text{a}}$ は $20\text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $2630\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $1.29\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $40\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.07\text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $9.2\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

吸着剤Bとして粉末状の繊維状活性炭を用いた。吸着剤Bにおける $S_{\text{a}}$ は $1155\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{a}}$ は $0.44\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_{\text{a}}$ は $15\text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $1137\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.40\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $18\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.03\text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $4.3\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

吸着剤Cとして繊維状活性炭を用いた。吸着剤Cにおける $S_{\text{a}}$ は $2090\text{ m}^2/\text{g}$ 、

g、 $V_a$ は $1.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $20 \text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $2071 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $1.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $19 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.03 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $9.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。吸着剤Cは繊維状のままで使用した。

吸着剤Dとして繊維状活性炭（ユニチカ社製W-15W）を用いた。吸着剤Dにおける $S_a$ は $1390 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $1.30 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $37 \text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $1369 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $1.26 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $21 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.04 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $4.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。吸着剤Dは繊維状のままで使用した。

吸着剤Eとして繊維状活性炭（クラレケミカル社製FR-15）を用いた。吸着剤Eにおける $S_a$ は $1515 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $14 \text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $1513 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.0012 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $3.7 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。吸着剤Eは繊維状のままで使用した。

吸着剤Fとして繊維状活性炭（クラレケミカル社製FR-20）を用いた。吸着剤Fにおける $S_a$ は $2454 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $0.86 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $14 \text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $2445 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.85 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $7.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。吸着剤Fは繊維状のままで使用した。

吸着剤Gとして繊維状活性炭（クラレケミカル社製FR-20）を用いた。吸着剤Gにおける $S_a$ は $2294 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $0.81 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $14 \text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $2285 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.80 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.01 \text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $7.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ であった。吸着剤Gは繊維状のままで使用した。

吸着剤Hとして繊維状活性炭（クラレケミカル社製FR-25）を用いた。吸着剤Hにおける $S_a$ は $2749\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $0.96\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $14\text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $2741\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.94\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $8\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.01\text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $8.8\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。吸着剤Hは繊維状のままで使用した。

吸着剤Iとして繊維状活性炭（東邦レーヨンFE-620-7）を用いた。吸着剤Iにおける $S_a$ は $1916\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $0.66\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $14\text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $1913\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.66\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.01\text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $6.6\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。吸着剤Iは繊維状のままで使用した。

吸着剤Jとしてフェルト状の繊維状活性炭（クラレケミカル社製FT300-20）を用いた。吸着剤Jにおける $S_a$ は $2119\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $14\text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $2115\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.75\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $3\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.01\text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $7.6\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

吸着剤Kとして粉末状の活性炭を使用した。吸着剤Kにおける $S_a$ は $996\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $0.35\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $14\text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $989\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $0.34\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $7\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.01\text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}}$ は $3.3\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。

吸着剤Lとして粉末状の活性炭（関西熱化学社製マックスソープMSC-30）を用いた。吸着剤Lにおける $S_a$ は $3305\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_a$ は $1.67\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $D_a$ は $20\text{ \AA}$ 、 $S_{\text{micro}}$ は $3264\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{micro}}$ は $1.60\text{ cm}^3/\text{g}$ 、 $S_{\text{ext}}$ は $42\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $V_{\text{ext}}$ は $0.07\text{ cm}^3/\text{g}$ 、そして、 $S_{\text{micro}}$

$\text{c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  は  $11.3 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であった。

吸着剤Mとして粉末状の活性炭を使用した。吸着剤Mにおける  $\text{S a}$  は  $2264 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\text{V a}$  は  $0.80 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $\text{D a}$  は  $14 \text{ \AA}$ 、 $\text{S m i c r o}$  は  $2260 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\text{V m i c r o}$  は  $0.79 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $\text{S e x t}$  は  $4 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\text{V e x t}$  は  $0.01 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、そして、 $\text{S m i c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  は  $7.7 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であった。

吸着剤Nとして繊維状活性炭（クラレケミカル社製FR-10）を用いた。吸着剤Nにおける  $\text{S a}$  は  $1101 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\text{V a}$  は  $0.39 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $\text{D a}$  は  $14 \text{ \AA}$ 、 $\text{S m i c r o}$  は  $1090 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\text{V m i c r o}$  は  $0.39 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、 $\text{S e x t}$  は  $11 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、 $\text{V e x t}$  は  $0.00 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、そして、 $\text{S m i c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  は  $0.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$  であった。吸着剤Nは繊維状のままで使用した。

前処理として、上記吸着剤A～Nを  $150^\circ\text{C}$  で3時間乾燥した後、各吸着剤  $1.0 \text{ g}$  を、軽油（硫黄濃度  $370 \text{ ppm}$ 、密度  $0.8421 \text{ g} / \text{ml}$  ( $15^\circ\text{C}$ )、窒素分（窒素化合物中の窒素換算重量）  $10 \text{ ppm}$ 、沸点範囲  $193.5 \sim 361.5^\circ\text{C}$ 、 $10\%$  留出温度  $270.0^\circ\text{C}$ 、 $90\%$  留出温度  $343.5^\circ\text{C}$ )  $20.0 \text{ g}$  に、 $10^\circ\text{C}$  で24時間以上浸せきして、浸せき後の硫黄濃度を測定して吸着容量を求めた。なお、ここで用いた軽油は原料軽油を予め水素化精製することにより得た。 $\text{S m i c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  と吸着容量との関係を図4に示した。図4から明らかなように、 $\text{S m i c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  が大きいほど吸着容量が大きいことが分かった。この結果より、発明者が見出した脱硫吸着パラメータである  $\text{S m i c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  が硫黄分吸着量を決定付けていることが分かる。特に、 $\text{S m i c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  の値が  $3.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上の場合、吸着容量が  $2.0 \text{ g-S} / \text{kg-dry adsorbent}$  以上となり、特に  $\text{S m i c r o} \times 2 \times \text{V e x t} / \text{S e x t}$  の値が  $5.0 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上で吸着容量が  $2.5 \text{ g-S} / \text{kg-dry adsorbent}$  を超えており、優

れた脱硫吸着性能を有する吸着剤になり得ることが分かった。

### 実施例 3

実施例 3 では、吸着剤として、実施例 2 で用意した吸着剤 H を用いた。まず、吸着剤を  $150^{\circ}\text{C}$  で 3 時間乾燥した後、長さ  $600\text{ mm}$ 、内容積  $54\text{ ml}$  の吸着塔（以下ではカラムという）に吸着剤を  $19.6\text{ g}$  充填した。吸着剤を充填した後、カラムに軽油（硫黄濃度  $38\text{ ppm}$ 、密度  $0.8377\text{ g/ml}$  ( $15^{\circ}\text{C}$ )、窒素分  $0.6\text{ ppm}$ 、沸点範囲  $206.0\sim 367.0^{\circ}\text{C}$ 、 $10\%$  留出温度  $271.0^{\circ}\text{C}$ 、 $90\%$  留出温度  $347.5^{\circ}\text{C}$ ) を  $2\text{ ml/min}$  で流通した。その際、カラムから流出する軽油の累積流出量に対する軽油の濃度及び軽油に含まれる硫黄分を測定し、その変化を図 5 に示した。なお、硫黄分は蛍光 X 線分析により測定した。ただし、図 5 中の左側の縦軸は軽油の濃度を示し、右側の縦軸は硫黄分の濃度を示している。また、図 5 中の横軸の累積流出液量は吸着剤の体積に対するカラムからの流出液の流出量の割合を意味する。図 5 に示すように、硫黄分の初期濃度は  $5\text{ ppm}$  と低く、吸着剤に硫黄分が十分吸着されていることが分かる。図 5 から吸着量を求めたところ、吸着量は  $26\text{ mg}$  であった。ここで、吸着量は、図 5 から、カラムに流通した軽油の硫黄分に対するカラムから流出する軽油の硫黄分の低下量を積分することにより求めた。また、累積流出液量  $3.3\text{ ml/ml-adsorbents}$  までの流出液を溜めたものを吸着脱硫軽油とした。

次いで、 $n$ -デカンをカラムに  $2\text{ ml/min}$  で流通した。その際、カラムから流出する混合液の累積流出量に対する軽油の濃度、 $n$ -デカンの濃度及び混合液に含まれる硫黄分を測定し、その変化を図 6 に示した。ただし、図 6 の左側の縦軸は軽油及び  $n$ -デカンの濃度を表わし、右側の縦軸は硫黄分の濃度を表わしている。図 6 に示すように、 $n$ -デカンの流通が進むにつれて軽油の流出量が減少し、最終的には濃度が 0 付近まで減少した。すなわち、 $n$ -デカンを経由してカラムの流通することによりカラム内に溜まっていた軽油がほとんど流出することが分かる。また、図 6 から求めた硫黄化合物の脱着量は測定精度以下 ( $1\text{ mg}$ ) であり、硫黄化合物は脱着されなかった。ここで、硫黄化合物の脱着量は、図 6 から、カラムから流出する

流出液に含まれる硫黄分を積分することにより求めた。

次いで、100℃に加熱したトルエン（脱着剤）をカラムに2 ml/minで流通した。その際、カラムから流出する混合液の累積流出量に対する脱着剤の濃度、n-デカンの濃度及び混合液に含まれる硫黄分を測定し、その変化を図7に示した。ただし、図7の左側の縦軸は脱着剤及びn-デカンの濃度を表わし、右側の縦軸は硫黄分の濃度を表わしている。図7に示すように、脱着剤としてトルエンをカラムに流通させると、最初は硫黄分の流出量が増加する。しかしながら、ある累積流出量でピークとなり、その後、硫黄分の流出量は減少して最終的には10 ppm以下の硫黄濃度となった。すなわち、トルエンをカラムに流通させることにより、カラム内に吸着されていた硫黄化合物が溶出していることが分かる。図7から求めた硫黄分の脱着量は22 mgであった。この値から、カラム内の吸着剤がほぼ完全に脱着再生されていることが分かった。

次に、再度、n-デカンをカラムに2 ml/minで流通した後、軽油を2 ml/minでカラムに流通した。その際、カラムから流出する混合液の累積流出量に対する軽油の濃度、n-デカンの濃度及び混合液に含まれる硫黄分を測定し、その変化を図8に示した。比較のために、1回目の軽油流通時の硫黄分の変化も図8に示した。ただし、図8の左側の縦軸は軽油及びn-デカンの濃度を表わし、右側の縦軸は硫黄分の濃度を表わしている。図8に示すように、累積流出量に対する硫黄分の変化は1回目と2回目でほぼ同一の曲線となった。このことは、1回目と2回目における吸着脱硫剤の吸着特性がほぼ同じであることを表わしている。それゆえ、図7に示した脱着再生工程により、カラム内の吸着剤がほぼ完全に再生されたことが分かる。

次に、この例で用いた原料軽油及び上記吸着脱硫工程で得られた吸着脱硫軽油に含まれる硫黄分化合物の種類と濃度をガスクロマトグラフィーケミルミネッセンス・サルファー・ディテクター（島津製作所社製GC-SCD（Gas Chromatograph-Chemiluminescence Sulfur D

etector)、カラム：SUPELCO SPB1 0.25mm×100m)を用いて分析した。その結果を図9に示した。図9から明らかなように、原料軽油に最も多く含まれる硫黄化合物である4,6-DMDBTが、吸着脱硫軽油ではほとんど検出されなかった。すなわち、この例の軽油の製造方法では、難脱硫化合物である4,6-DMDBTを選択的に除去することができることが分かった。

また、この例で用いた原料軽油及びこの例で製造された吸着脱硫軽油の性状及び組成を表4にまとめた。なお、ここでは比較のため、水素化精製軽油の性状及び組成も表4に記載した。

表 4

	原料軽油	吸着脱硫軽油 (1 回目)	吸着脱硫軽油 (2 回目)	水素化精製軽油
硫黄分[wtpm]	38	12	11	8
4-MDBT の硫黄分 [wtpm]	0.8	0.2	—	0.4
4,6-DMDBT の硫黄 分[wtpm]	7	0.3	—	2
全硫黄分に対する 4,6-DMDBT の割合 [%]	18	3	—	20
全芳香族分[wt%]	17.5	15.5	14.4	14.0
1 環芳香族[wt%]	16.0	14.9	13.9	12.9
2 環芳香族[wt%]	1.20	0.49	0.40	0.92
2.5 環芳香族[wt%]	0.18	0.06	0.03	0.11
3 環芳香族[wt%]	0.17	0.02	0.01	0.07
全芳香族分に対する 2 環以上の芳香族の 割合[%]	8.86	3.68	3.06	7.86
全芳香族分に対する 3 環芳香族の割合 [%]	0.97	0.13	0.07	0.50
密度 (15°C) [g/ml]	0.8377	0.8342	0.8338	0.8336
色 (セーボルト)	+6	+30 以上	+30 以上	-5
蒸留性状				
初留点	206.0	201.5	—	173.0
5%留出点	258.0	255.0	—	234.0
10%留出点	271.0	269.0	—	256.5
20%留出点	284.0	283.0	—	275.5
30%留出点	293.5	292.5	—	286.0
40%留出点	301.0	300.0	—	294.5
50%留出点	308.0	307.0	—	302.5
60%留出点	315.0	314.5	—	310.0
70%留出点	323.5	322.5	—	319.5
80%留出点	334.0	333.0	—	329.5
90%留出点	347.5	347.0	—	344.0
95%留出点	358.0	357.0	—	356.0
97%留出点	365.0	363.5	—	362.0
終点	367.0	366.0	—	362.5



表4から明らかなように、この例で製造された吸着脱硫軽油は、水素化精製油に比べて、芳香族分、特に2環以上の芳香族分が低減している。特に、全芳香族分の重量は原料軽油に比べてそれ程低下していないにもかかわらず、全芳香族分に対する2環以上及び3環以上の芳香族分の割合が著しく低下していることに注目すべきである。また、軽油の色については、水素化精製軽油に比べて著しく向上していることが分かる(+30以上)。さらに全硫黄分に対する4,6-DMDBTの硫黄化合物の割合が3%と極めて低い値となっており、この例で用いた吸着剤は、4,6-DMDBTを選択的に吸着することができることが分かった。また、90%留出点を比較すると、表4から明らかなように、原油軽油の347.5℃に対して、吸着脱硫後の軽油は347.0℃となり、ほぼ原料軽油と同じ値となった。すなわち、この例で用いた吸着脱硫による軽油の製造方法では、軽油に含まれる硫黄分を低減させながらも、軽油自身の特性を変化させることなく軽油を製造することが可能であることが分かった。

#### 実施例4

実施例4では、吸着剤として実施例2で用意した吸着剤Jを用いた。前処理として吸着剤を150℃で3時間乾燥した後、長さ600mm、内容積54mlのカラム2本に合計17.3gの吸着剤を充填した。吸着剤が充填されたカラムに、軽油(硫黄濃度38ppm、密度0.8377g/ml(15℃)、窒素分0.6ppm、沸点範囲206.0~367.0℃、10%留出温度271.0℃、90%留出温度347.5℃)を2ml/minで流通した。その後、カラムの温度を室温から160℃に加熱して、窒素ガスを圧力1.5kgf/cm<sup>2</sup>G(0.15MPaG)、流量3ml/minでカラムに供給して、窒素ガスの圧力によりカラム内部の軽油を流出させて回収した。軽油の回収量は70mlであった。

次いで、トルエンを2ml/minでカラムに流通した。カラムから流出したトルエンに含まれる軽油の濃度から、カラム内に残存していた軽油の量は11mlであることが分かった。次いで、カラムの温度を室温から160℃に加熱して、窒素ガスを圧力1.5kgf/cm<sup>2</sup>G(0.15MPaG)、流量3ml/minでカ

ラムに供給して、窒素ガスの圧力によりカラム内部のトルエンを流出させて回収した。トルエンの回収量は74mlであった。トルエン回収後、再度軽油をカラムに流通した。カラムから流出した軽油に含まれるトルエンの濃度から、カラム内に残存していたトルエンの量は10mlであることが分かった。以上のように、窒素ガスの圧力により、カラム内の液体の約9割が回収可能であることが確認された。

## 実施例 5

### 〔燃料油の浸せき式吸着実験〕

実施例 1 で用意したゼオライト HSZ-320NAA、ゼオライト F-9、繊維状活性炭 H、ゼオライト HSZ-320NAA と繊維状活性炭 H を 50 質量%：50 質量%の比率で混合したもの及びゼオライト F-9 と繊維状活性炭 H を 50 質量%：50 質量%の比率で混合したものについて、ガソリン基材の吸着脱硫性能を評価した。FCC ガソリン（芳香族分：21 重量%、全硫黄分：31 ppm、密度 0.7283 g/ml @15°C、窒素分 10 ppm、沸点範囲 33.5～212.0°C）に、FCC ガソリン：吸着剤＝20 g：2 g の比率で吸着剤を 10°C で 24 時間以上浸せきし、浸せき前後の燃料油の硫黄濃度を測定した。浸せき後の硫黄濃度を表 5 及び表 6 に示す。100 質量%ゼオライト F-9 の場合よりも 50 質量%ゼオライト F-9＋50 質量%繊維状活性炭 H の場合の方が、100 質量%ゼオライト HSZ-320NAA の場合よりも 50 質量%ゼオライト HSZ-320NAA＋50 質量%繊維状活性炭 H の場合の方が硫黄濃度が低下していることがわかり、繊維状活性炭との組合せの有効性が確認できる。

表 5

吸着剤種類	FCC ガソリンの硫黄分（相対値）
100 質量%ゼオライト HSZ-320NAA	100
100 質量% 繊維状活性炭 H	60
50 質量% ゼオライト HSZ-320NAA ＋50 質量% 繊維状活性炭 H	66

表 6

吸着剤種類	FCCガソリンの硫黄分（相対値）
100 質量% ゼオライト F-9	100
100 質量% 繊維状活性炭 H	100
50 質量% ゼオライト F-9 +50 質量% 繊維状活性炭 H	89

### 産業上の利用可能性

本発明の軽油の製造方法によれば、軽油に含まれる硫黄分を吸着脱硫した後、吸着剤を脱着再生して再度吸着脱硫に使用することができるので、比較的低い設備コスト及び運転コストで長期間にわたって十分に硫黄分が除去できる。

また、本発明の軽油の製造方法によれば、吸着脱硫剤に炭素材料、特に繊維状活性炭を用いることにより硫黄化合物及び多環芳香族（2環以上）を選択的に除去することができるので、より環境に優しい軽油を提供することができる。さらに、本発明の軽油の製造方法では、水素化精製では脱硫が困難であるDBT類、特に4,6-DMDBTも選択的に低減することができるので、本発明の脱硫方法と水素化精製を組み合わせることにより、硫黄濃度10ppm以下、さらには硫黄濃度1ppm以下の軽油を精製することが可能である。

また、本発明の軽油の製造方法で得られる吸着脱硫軽油は90%留出点が原料軽油とほぼ同じ値になることから、本発明の軽油の製造方法では、軽油に含まれる硫黄分を低減させながらも、軽油自身の特性を変化させることなく軽油を製造することが可能である。

## 請求の範囲

1. 吸着脱硫剤であって、

比表面積  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の炭素材料を含み、石油留分に含まれる有機硫黄化合物を吸着することを特徴とする吸着脱硫剤。

2. 上記炭素材料が、比表面積  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  以上で且つ平均長さ  $100 \mu\text{m}$  以上の繊維状活性炭であることを特徴とする請求項 1 に記載の吸着脱硫剤。

3. 上記炭素材料のマイクロポア比表面積  $S_{\text{micro}} (\text{m}^2/\text{g})$ 、マイクロポア外部細孔容積  $V_{\text{ext}} (\text{cm}^3/\text{g})$  及びマイクロポア外部比表面積  $S_{\text{ext}} (\text{m}^2/\text{g})$  が、下記式：

$$S_{\text{micro}} \times 2 \times V_{\text{ext}} / S_{\text{ext}} > 3.0$$

を満足することを特徴とする請求項 1 に記載の吸着脱硫剤。

4. 上記石油留分がガソリン留分であり、さらにゼオライト成分を含むことを特徴とする請求項 1～3 のいずれか一項に記載の吸着脱硫剤。

5. 石油留分の脱硫方法であって、

比表面積  $500 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の炭素材料を含む吸着脱硫剤と、有機硫黄化合物を含む石油留分とを接触させる工程を含む石油留分の脱硫方法。

6. 上記有機硫黄化合物が 4, 6-ジメチルジベンゾチオフェンを含み、上記吸着脱硫剤に石油留分を接触させることにより石油留分中の全硫黄分に対する 4, 6-ジメチルジベンゾチオフェンの割合が 10% 以下に低下することを特徴とする請求項 5 に記載の石油留分の脱硫方法。

7. 上記吸着脱硫剤と上記石油留分とを接触させる工程を行った後、上記吸着脱硫剤を非酸化雰囲気下で加熱することにより有機硫黄化合物を脱着して吸着脱硫

剤を再生する工程と、再生された吸着脱硫剤と有機硫黄化合物を含む石油留分とを接触させる工程とを含むことを特徴とする請求項 5 に記載の石油留分の脱硫方法。

8. 上記石油留分がガソリン留分であり、上記吸着脱硫剤がゼオライト成分を含むことを特徴とする請求項 5 ～ 7 のいずれか一項に記載の吸着脱硫剤。

9. 軽油の製造方法であって、

硫黄分が 500 ppm 以下の液相状態の軽油留分を、比表面積 500 m<sup>2</sup>/g 以上の炭素材料を含み且つ該軽油留分に含まれる硫黄化合物を吸着する吸着脱硫剤に接触させる吸着脱硫工程と、

上記吸着脱硫剤を芳香族系溶剤で洗浄して再生する脱着再生工程とを含むことを特徴とする軽油の製造方法。

10. さらに、上記吸着脱硫工程の前に、原料軽油を水素化精製する工程を含み、上記硫黄分が 500 ppm 以下の液相状態の軽油留分を上記水素化精製工程により得ることを特徴とする請求項 9 に記載の軽油の製造方法。

11. 上記吸着脱硫工程より後で、且つ、上記脱着再生工程の前に、吸着脱硫剤内の軽油の回収工程を含む請求項 9 または 10 に記載の軽油の製造方法。

12. 上記脱着再生工程より後で、且つ、上記吸着脱硫工程より前に、吸着脱硫剤内の脱着剤の除去工程を含む請求項 9 または 10 に記載の軽油の製造方法。

13. 硫黄濃度が 15 ppm 以下であり、全硫黄分に対する 4, 6-ジメチルジベンゾチオフェンの硫黄の割合が 10% 以下であり、且つ、90% 留出温度が 310°C 以上である軽油。

14. 硫黄濃度が 15 ppm 以下であり、全芳香族分に対する 2 環以上の芳香族の割合が 7% 以下であり、且つ、90% 留出温度が 310°C 以上である軽油。

15. 硫黄濃度が15 ppm以下であり、全芳香族分に対する3環芳香族の割合が0.5%未満であり、且つ、90%留出温度が310℃以上である軽油。

Fig. 1

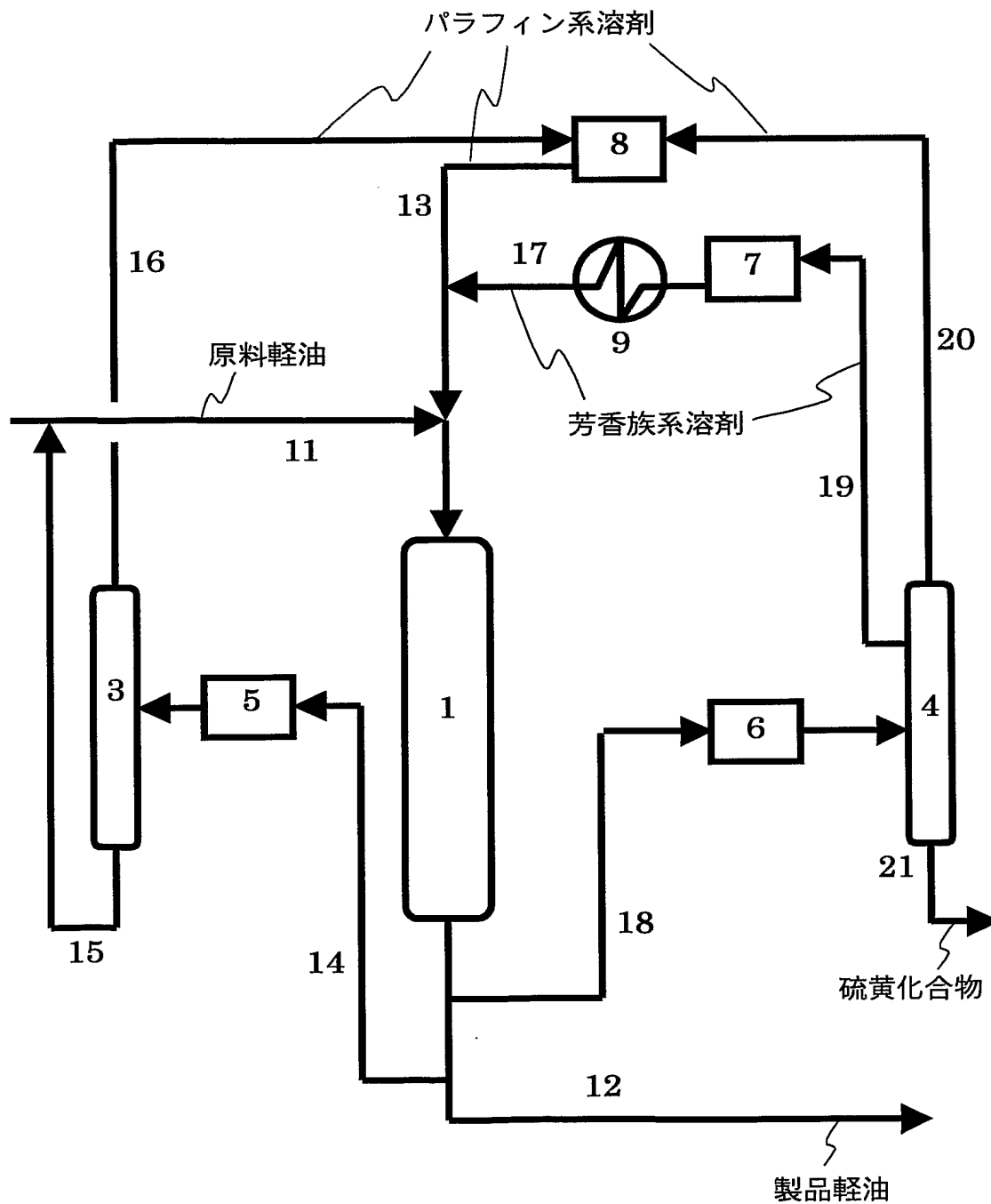
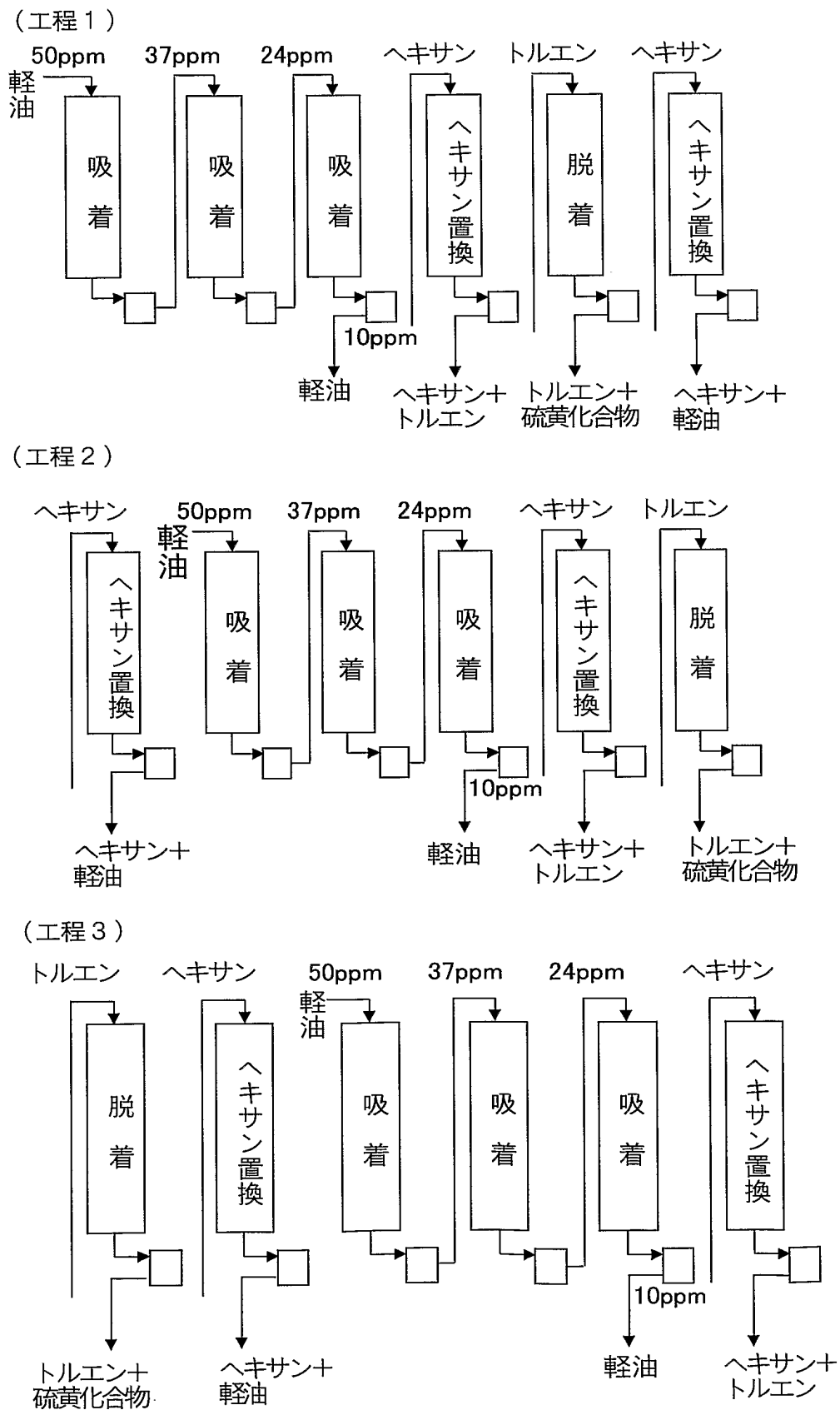


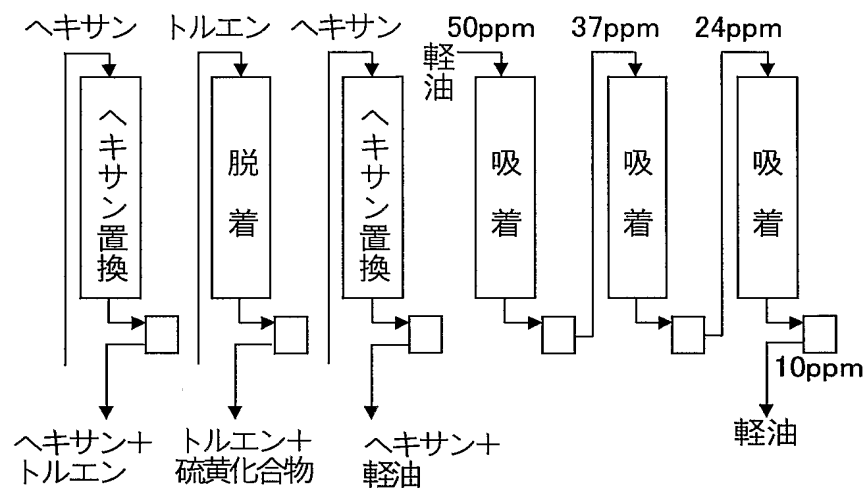
Fig. 2



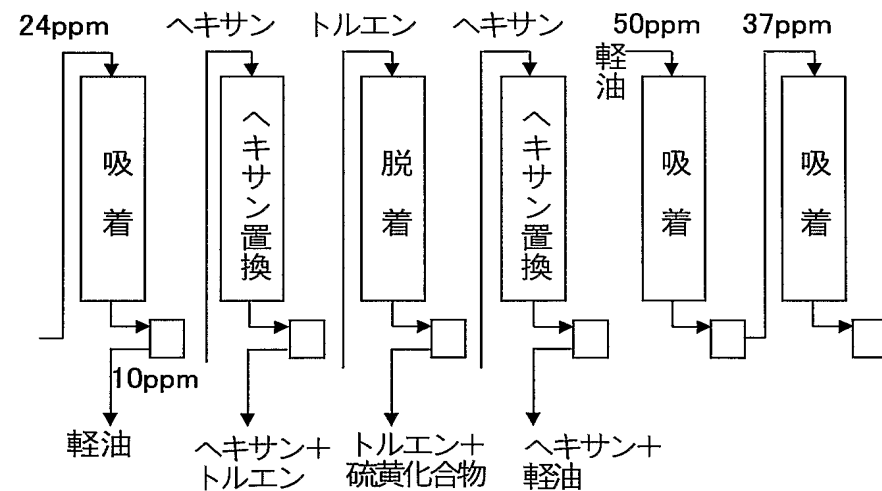


**Fig. 3**

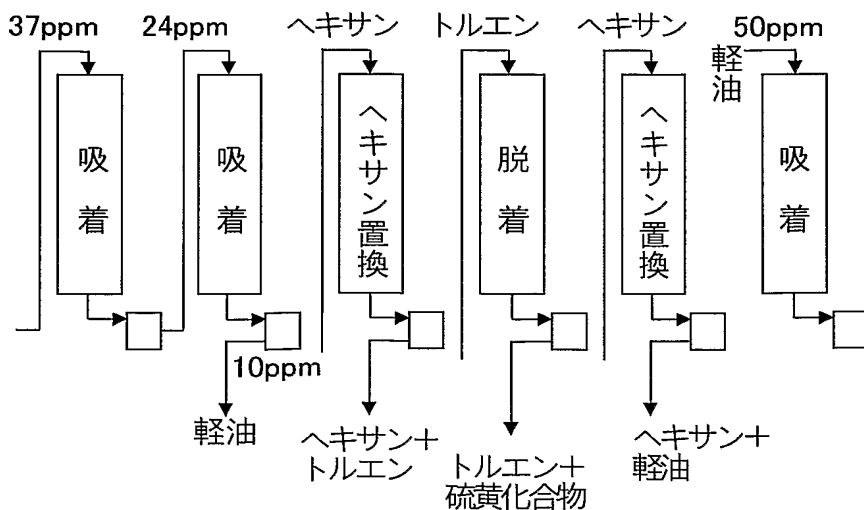
(工程 4)



(工程 5)



(工程 6)



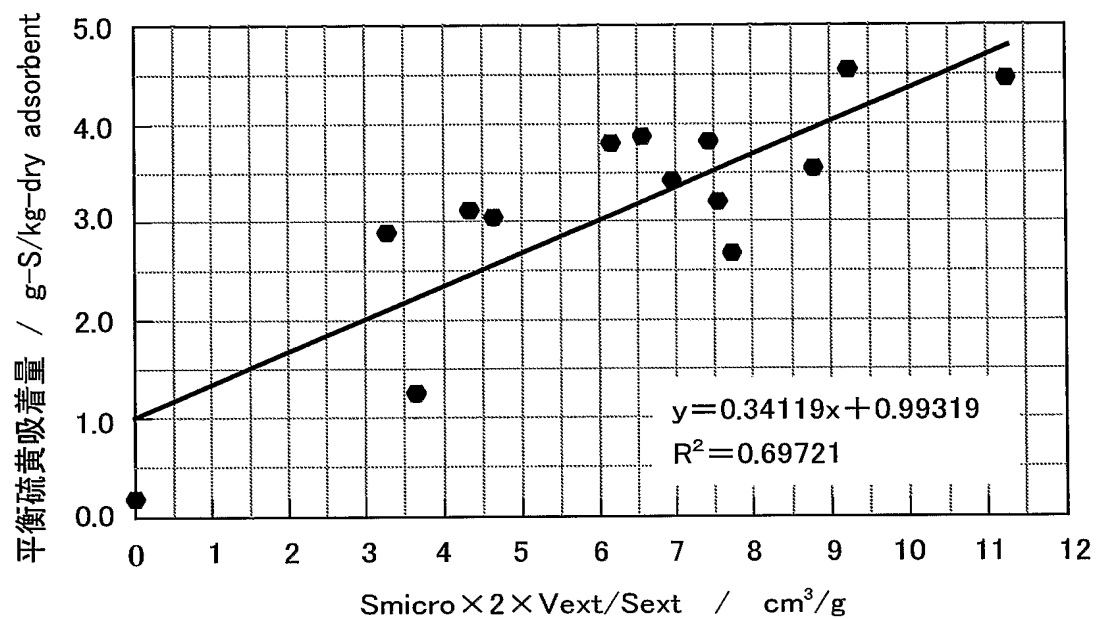
**Fig. 4**

Fig. 5

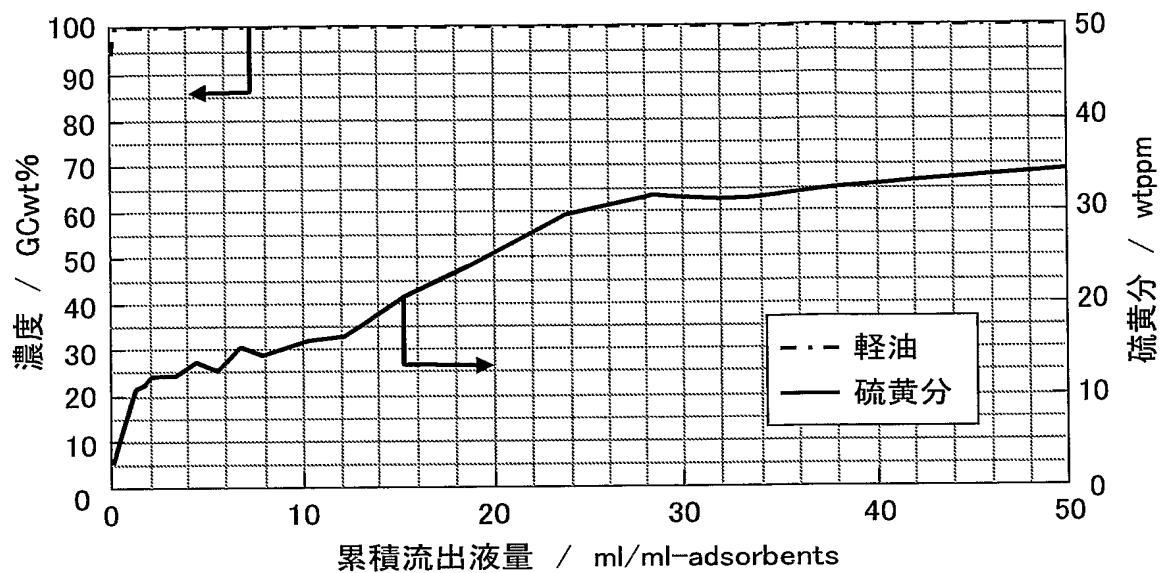


Fig. 6

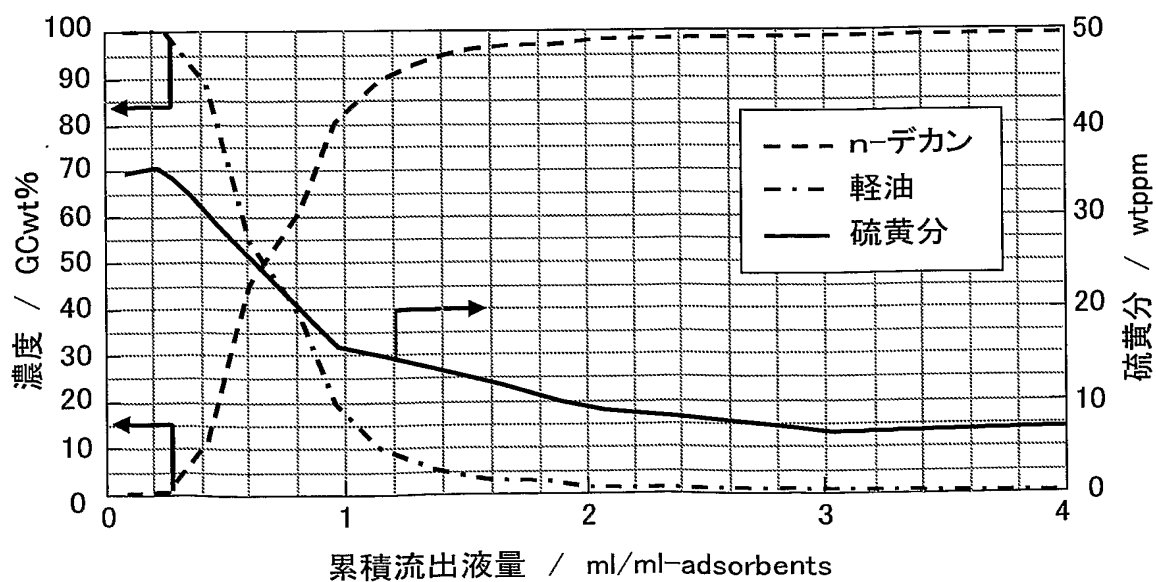


Fig. 7

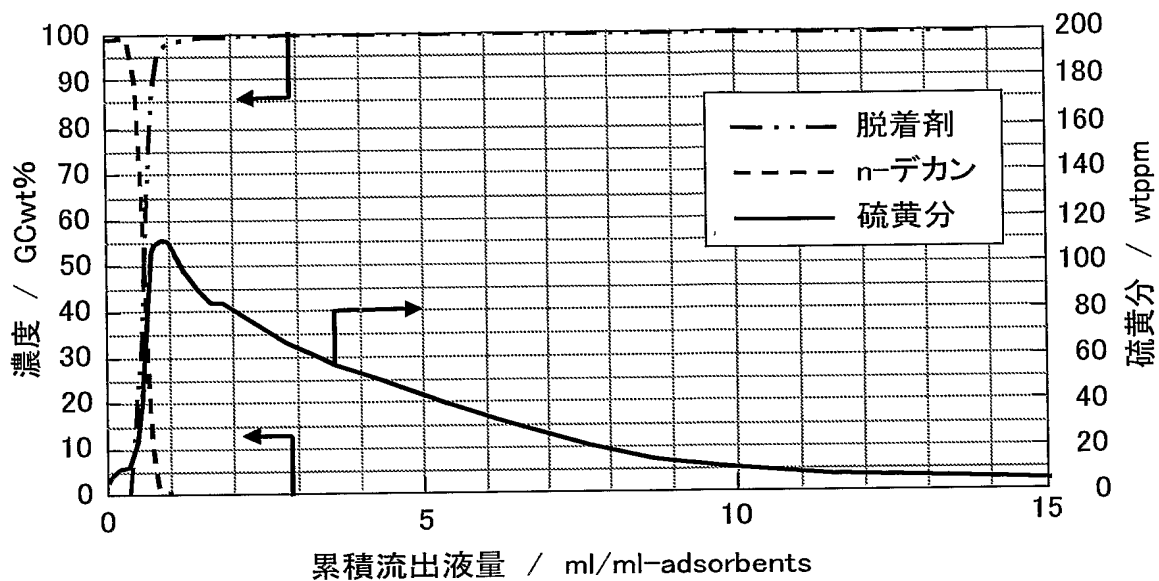


Fig. 8

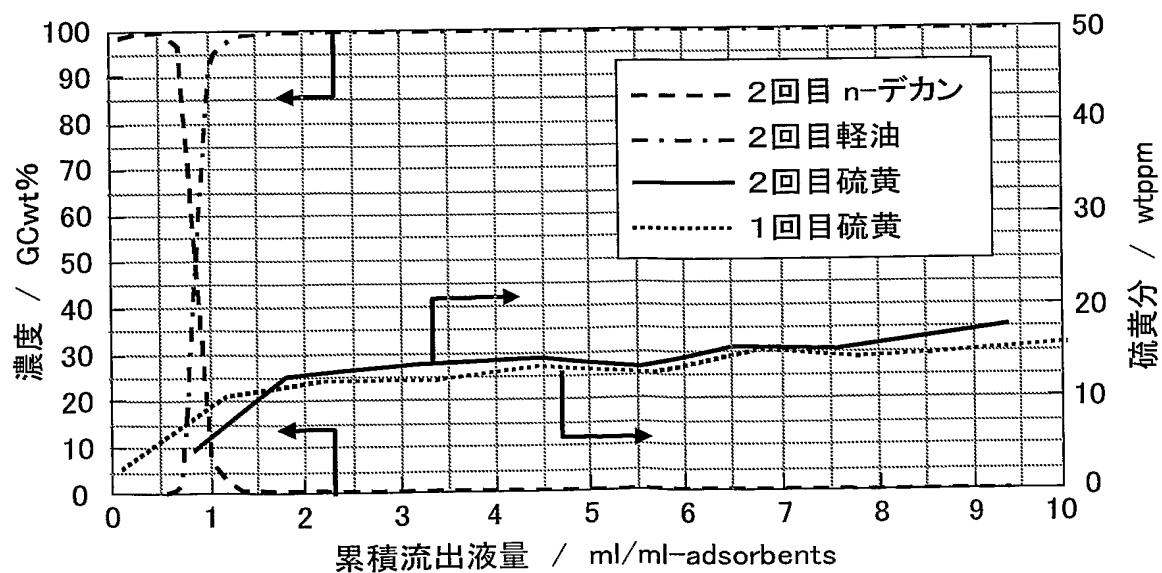
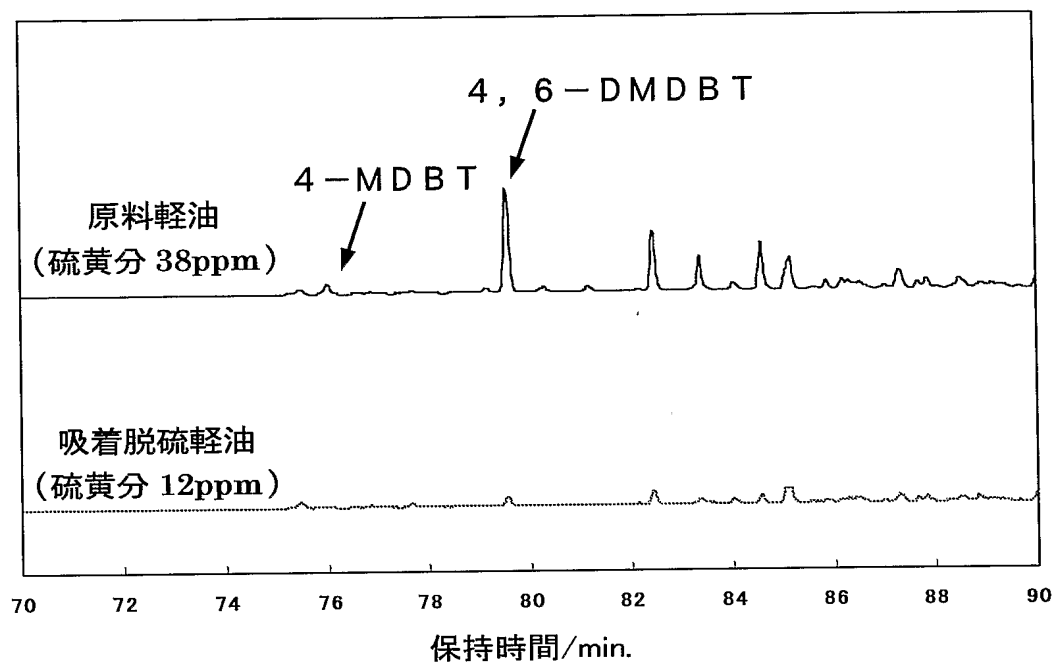


Fig. 9



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06336

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C10G25/00, C10G67/06, B01J20/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C10G25/00, C10G67/06, B01J20/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 2001-279257 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; example 3 (Family: none)	1, 5, 6 4, 7-15 2, 3
X Y A	JP 2-132186 A (Catalysts and Chemicals Inc., Far East), 21 May, 1990 (21.05.90), Claims; page 2, lower left column, line 20 to lower right column, line 11 (Family: none)	1, 5 3, 6-15 2, 3
Y	JP 2001-279261 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 10 October, 2001 (10.10.01), Claims; Par. No. [0006] (Family: none)	1, 4-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
21 August, 2003 (21.08.03)

Date of mailing of the international search report  
02 September, 2003 (02.09.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/06336

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2001/20596 A1 (Chevron U.S.A., Inc.), 13 September, 2001 (13.09.01), & EP 1247857 A2 & KR 2002077830 A & JP 2003-20485 A & US 6228254 B1 & US 6475376 B2	1,4-15
Y	US 5935422 A (UOP LCC), 10 August, 1999 (10.08.99), (Family: none)	4,8
Y	US 4865826 A (Imperial Chemical Industries PLC), 12 September, 1989 (12.09.89), & GB 86235771 A & GB 8710804 A & DE 3780742 A & DE 3677945 C & NO 870100 A & JP 62-126520 A & EP 230146 A2 & EP 262849 A2	7
Y	WO 98/38265 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING), 03 September, 1998 (03.09.98), Page 10, lines 20 to 28 & EP 970163 A2 & US 5897768 A & JP 2001-513835 A & BR 9807629 A	9-15
Y	US 6007704 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROL), 28 December, 1999 (28.12.99), & FR 2753717 A1 & EP 832958 A1 & JP 10-102070 A	10-15
A	WO 86/2629 A1 (Chevron U.S.A., Inc.), 09 May, 1986 (09.05.86), & EP 200783 A1 & NL 8520380 A & GB 2176205 A & DE 3590570 C & JP 62-500728 A & US 4741819 A & US 4925549 A & US 5259946 A & US 5439583 A & US 5518607 A	1-15
P,Y	JP 2003-49172 A (Kabushiki Kaisha Korona), 21 February, 2003 (21.02.03), (Family: none)	1,4-15

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C10G25/00、C10G67/06、B01J20/20

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C10G25/00、C10G67/06、B01J20/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 2001-279257 A(出光興産株式会社)2001. 10. 10、特許請求の範囲、実施例 3 (ファミリーなし)	1, 5, 6 4, 7-15 2, 3
X Y A	JP 2-132186 A(東洋シーシーアイ株式会社)1990. 05. 21、特許請求の範囲、第 2 頁左下欄 20 行～右下欄 11 行 (ファミリーなし)	1, 5 3, 6-15 2, 3
Y	JP 2001-279261 A(出光興産株式会社)2001. 10. 10、特許請求の範囲【0006】欄 (ファミリーなし)	1, 4-15

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

渡辺 陽子

4 V

9 2 7 9

電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	US 2001/20596 A1 (Chevron U. S. A., Inc.) 2001. 09. 13&EP 1247857 A 2&KR 2002077830 A&JP 2003-20485 A&US 6228254 B1&US 6475376 B 2	1, 4-15
Y	US 5935422 A (UOP LCC) 1999. 08. 10 (ファミリーなし)	4, 8
Y	US 4865826 A (Imperial Chemical Industries PLC) 1989. 09. 12 &GB 86235771 A&GB 8710804 A&DE 3780742 A&DE 3677945 C& NO 870100 A&JP 62-126520 A&EP 230146 A2&EP 262849 A2	7
Y	WO 98/38265 A1 (EXXON RESEARCH AND ENGINEERING) 1998. 09. 03 第10頁第20～28行、&EP 970163 A2&US 5897768 A&JP 2001-5 13835 A&BR 9807629 A	9-15
Y	US 6007704 A (INSTITUT FRANCAIS DU PETROL) 1999. 12. 28&FR 27537 17 A1&EP 832958 A1&JP 10-102070 A	10-15
A	WO 86/2629 A1 (Chevron U. S. A., Inc.) 1986. 05. 09 &EP 200783 A1 &NL 8520380 A&GB 2176205 A&DE 3590570 C&JP 62-500728 A&US 4741819 A&US 4925549 A&US 5259946 A&US 5439583 A&US 5518607 A	1-15
P Y	JP 2003-49172 A (株式会社コナ) 2003. 02. 21 (ファミリーなし)	1, 4-15